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



(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»



Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»



**III Международная научно-техническая
конференция
«Новые материалы и технологии глубокой
переработки сырья – основа инновационного
развития экономики России»,
приуроченная к знаменательной дате – 90-летию
со дня основания федерального государственного
унитарного предприятия «Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных
материалов» Национального исследовательского
центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ).**

Материалы конференции

27 июня 2022 г.

Электронное издание

Москва

2022

УДК 621.7:669:667:666

ББК 30.3

H76

Редакционная коллегия:

М.М. Бакрадзе, к.т.н., заместитель генерального директора по металлическим материалам; Б.Ф. Павлюк, к.х.н., заместитель генерального директора по неметаллическим материалам, В.А. Дуюнова, к.т.н., начальник НИО «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы», А.В. Славин, д.т.н., начальник НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии», М.А. Горбовец, к.т.н., начальник Испытательного центра, Е.В. Николаев к.т.н., заместитель начальника Испытательного центра.

- Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России:**
- H76 материалы III Международной научно-технической конференции (г. Москва, 27 июня 2022 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М. : НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2022. – 619 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-84-5. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции: – междисциплинарные исследования в области новых материалов, нано- и IT-технологий, когнитивных и биотехнологий; композиционные и керамические материалы нового поколения; – кристаллические материалы и материалы со специальными свойствами; – энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии получения деталей, полуфабрикатов и конструкций; – металломатричные композиционные материалы на основе легких сплавов применительно к конструкциям перспективных космических аппаратов; – технологии атомно-молекулярного конструирования и самоорганизации на атомном уровне; – новые полимерные основы и связующие для композиционных материалов; – высокопрочные и высокомодульные конструкционные и функциональные композиты; – аморфные материалы и покрытия, в том числе наноструктурированные; – сверхвысокотемпературные конструкционные и функциональные керамические, керамоподобные и теплозащитные материалы, технологии их синтеза и переработки; – технологии прогнозирования свойств, моделирования и реализации современных процессов конструирования и производства изделий из неметаллических и композиционных материалов; – фундаментальные и прикладные исследования коррозии, старения и биостойкости новых материалов в условиях эксплуатации; – принципиально новые технологии.

УДК 621.7:669:667:666

ББК 30.3

ISBN 978-5-905217-84-5

© НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2022

Организационный комитет

(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Председатель:

М.М. Бакрадзе – к.т.н., заместитель генерального директора по металлическим материалам.

Заместители председателя:

С.В. Неруш – начальник НИО «Технологии порошковой металлургии, аддитивного производства, сварки, защитных и специальных высокотемпературных покрытий и материалов»;

А.В. Востриков – к.т.н., начальник НИО «Жаропрочные литейные и деформируемые сплавы и стали».

Члены организационного комитета:

А.А. Каныгин – начальник управления «Корпоративные коммуникации»;

П.Б. Мазалов – заместитель начальника НИО «Технологии порошковой металлургии, аддитивного производства, сварки, защитных и специальных высокотемпературных покрытий и материалов»;

С.А. Крылов – заместитель начальника лаборатории № 616 «Порошковая металлургия и аддитивное производство»;

Л.В. Прохорова – начальник отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

И.Ю. Смирнова – заместитель начальника отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

А.Г. Евгенов – к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории № 616 «Порошковая металлургия и аддитивное производство»;

Д.С. Трушин – начальник сектора отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

Н.В. Войтенко – специалист по выставочной деятельности отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

А.В. Бабин – ведущий специалист по связям с общественностью отдела № 813 «Редакционно-издательский»;

Д.В. Жунаев – инженер отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»

СОДЕРЖАНИЕ

Тенденции развития технологий изготовления конструкций из полимерных композиционных матер.....12

Силкин А.Н.; Комиссар О.Н.

Новые импортозамещающие литейные жаропрочные сплавы и высокоэффективная технология их производства для применения в перспективном двигателе ПД-8.....26

Мин П.Г.; Вадеев В.Е.; Князев А.Е.

Деградация синтезированного материала при циклическом использовании оборотных порошков в процессе СЛС.....55

Шуртаков С.В.; Евгенов А.Г.; Прагер С.М.; Сборщиков А.А.

Эволюция структуры и фазового состава материала рабочей лопатки из сплава ЖС32 в результате воздействия эксплуатационных факторов.....84

Чабина Е.Б.; Петрушин Н.В.; Раевских А.Н.

Разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в области высокотемпературных угле- и стеклопластиков.....97

Курносов А.О.

Перспективная высокотемпературная керамика на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов: испарение и термодинамика.....115

Столярова В.Л.; Ворожцов В.А.

Состояние и перспективы применения новых конструкционных материалов и технологий в гражданском самолетостроении.....131

Литвинов В.Б.

Определение рациональных технологических параметров селективного лазерного сплавления матричных композиционных материалов WC/Fe с повышенными механическими свойствами.....141

Агаповичев А.В.; Кржевицкий Г.Е.; Кяримов Р.Р.; Кокарева В.В.

Новые подходы к контролируемому синтезу полиакрилонитрильных прекурсоров углеродных волокон.....151

Гришин И.Д.

Материалы, технологии и оборудование НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ для ремонта конструкций из ПКМ.....167

Баранников А.Б.

Разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в области керамических материалов и защитных покрытий191

Ваганова М.Л.; Чайникова А.С.; Лебедева Ю.Е.; Щеголева Н.Е.; Сорокин О.Ю.; Качаев А.А.; Денисова В.С.

Разработка структуры и расчет разрывной нагрузки нитей из оксида алюминия отечественного производства.....203

Медведев А.В.; Разумеев К.Э.

Организация межлабораторных сличительных испытаний Провайдером МСИ ВИАМ.....213

Шершак П.В.; Яковлев Н.О.; Гулина И.В.; Демченко А.С.

Оценка по критериям прочности и ресурса перспективных углепластиков отечественного производства с учетом эксплуатационно-климатических факторов.....228

Яременко А.А.; Рудзей Г.Ф.; Калюта А.А.; Иванов А.И.; Борисевич В.В.

Основные результаты климатических и микробиологических исследований НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в период 2017–2022 гг.242

Лаптев А.Б.; Старцев В.О.

Закономерности формирования Cr–Zr поверхностного сплава с помощью низкоэнергетического сильноточного электронного пучка.....255

Слободян М.С.; Марков А.Б.; Соловьев А.В.; Яковлев Е.В.; Петров В.И.; Пестерев Е.А.

Влияние технологического процесса инкрементального формообразования на деформированное состояние заготовки.....269

Ерисов Я.А.; Петров И.Н.; Белоконь Д.Г.

Исследование влияния карбонитридного упрочнения на механические и технологические свойства литейной улучшаемой стали.....279

Гавзе А.Л.; Андреев С.Д.

Упрощенная методика совершенствования химического состава серийной алюминиевой брони посредством введения модифицирующих добавок редкоземельных элементов и коррекции содержания примесей.....290

Арцруни А.А.; Зажиллов А.А.; Гусев Д.В.; Царев М.В.

Исследование процессов глубокой переработки золы от сжигания углей как нетрадиционного источника алюминийсодержащего сырья.....296

Кунилова И.В.; Лавриненко А.А.; Крылов И.О.

Ресурсосберегающая технология получения проволочного бессвинцового припоя из сплава ПОИн-52.....310

Радионова Л.В.; Фаизов С.Р.

Исследование комбинированных методов, сочетающих сдвиговую и ротационную компоненты деформации, для формирования ультрамелкозернистой структуры в крупногабаритных заготовках из жаропрочных сплавов.....321

Сухоруков Р.Ю.; Утяшев Ф.З.; Гаврилина Л.В.

Управление микроструктурой и свойствами композиционных сплавов Ti–Au путем изменения скорости кристаллизации с помощью контактной точечной сварки334

Буцыкин С.Э.; Клименов В.А.; Слободян М.С.

Анализ влияния термической обработки на стабильность структуры и свойства деформированного высокоэнтропийного сплава Al_{0,3}CoCrFeNi.....346

Сафарова Д.Э.; Иванов И.В.

Перспективные технологии защиты и упрочнения поверхности для деталей современных ГТД.....355

Александров Д.А.; Будиновский С.А.; Доронин О.Н.; Чесноков Д.В.; Артеменко Н.И.

Живучесть сварных конструкций элементов фюзеляжа из алюминий-литиевого сплава В-1469.....377

Одинцов Н.С.; Свиридов А.В.; Пантелеев М.Д.; Якушин Б.Ф.

Гальванотермическое покрытие системы цинк–олово – реальная альтернатива кадмиевому покрытию.....395

Закирова Л.И.; Никифоров А.А.; Лаптев А.Б.

Повышение характеристик усталости псевдо-β-титанового сплава ВТ47 посредством усовершенствования режима упрочняющей термической обработки.....410

Ширяев А.А.; Ночовная Н.А.

Перспективы использования растительного сырья в производстве смазочных материалов и биокompозито.....430

Брач Н.Б.; Гаврилова В.А.; Дубовская А.Г.; Пороховинова Е.А.; Шеленга Т.В.; Павлов А.В.; Григорьев С.В.; Подольная Л.П.; Конькова Н.Г.; Кишлян Н.В.

Керамика на основе системы $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$: термодинамические свойства и моделирование при высоких температурах.....443

Шилов А.Л.; Столярова В.Л.; Лопатин С.И.; Юрченко Д.А.; Тимчук А.В.; Князян Н.Б.; Манукян Г.Г.

Особенности изготовления специальной формообразующей оснастки из полимерных композиционных материалов для крупногабаритных деталей аэрокосмической отрасли с замкнутым контуром.....458

Ирошников А.И.; Степанов Н.В.; Безруков Г.Т.; Семкин В.Н.

Перспективные компоненты эластомерных огнетеплозащитных материалов.....469

Кочетков В.Г.; Каблов В.Ф.; Новопольцева О.М.; Кейбал Н.А.; Крюкова Д.А.

Сополи (уретан-имида): новый подкласс высокотеплостойких эластомеров.....474

Диденко А.Л.; Смирнова В.Е.; Ваганов Г.В.; Попова Е.Н.; Кузнецов Д.А.;
Светличный В.М.; Юдин В.Е.; Кудрявцев В.В.

Выбор рациональных параметров клеевого соединения при проектировании опорных узлов.....486

Куприкова Е.Ю.; Разина Г.М.; Степанов Н.В.

Влияние низкоэнергетических ионов неравновесной низкотемпературной плазмы на формирование полимерных композитов на основе СВМПЭ-волокнутого материала.....497

Некрасов И.К.; Абдуллин И.Ш.; Корнеева Н.В.; Кормаков А.В.; Крайков А.С.;
Харченко Е.Ф.; Крылов И.К.; Кудинов В.В.

Влияние минеральных микроволокон, аппретированных фосфорорганическими соединениями, на свойства эластомерных огнетеплозащитных материалов.....510

Крюкова Д.А.; Каблов В.Ф.; Новопольцева О.М.; Кейбал Н.А.; Кочетков В.Г.

Физико-механические характеристики базальтопластиковой арматуры.....521

Селезнев В.А.; Чуков Н.А.

Органопластики нового поколения с повышенной устойчивостью к поглощению влаги для авиационных конструкций, эксплуатирующихся во всеклиматических условиях.....531

Кулагина Г.С.; Железина Г.Ф.

Зеленая химия – современные технологии модификации пористых керамических материалов с целью придания им высокогидрофобных свойств.....540

Беспалов А.С.; Бабашов В.Г.; Салимов И.Э.; Бузник В.М.; Лермонтов С.А.; Сипягина Н.А.; Чащин И.С.

Анализ полимерных композиционных материалов для высоконагруженных изделий, изготовленных безавтоклавными методами.....554

Силкин А.Н.

Инновационные импортозамещающие препараты для придания огне-, био- и термостойкости текстильным и полимерным материалам.....562

Морыганов А.П.; Коломейцева Э.А.

К вопросу об исследовании диссипативных процессов при усталости.....573

Захарченко К.В.; Капустин В.И.; Черепанова В.К.

Измерения твердости покрытий толщиной от 50 до 5000 нм. Проблемы и решения.....588

Асланян А.Э.

Цифровое проектирование композиционных материалов с положительным термическим коэффициентом электрического сопротивления.....599

Чуков Н.А.; Селезнев В.А.; Дорофеев К.С.

Совершенствование технологии изготовления заготовок шпангоутов для панелей фюзеляжа самолетов.....608

Марковцев В.А.; Марковцева В.В.; Баранов А.С.; Илюшкин М.В.

УДК 678

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Н. Силкин¹; О.Н. Комиссар¹, к.т.н.

A.N. Silkin¹; O.N. Komissar¹

pr@technologiya.ru

oleg.komissar@technologiya.ru

¹АО «Обнинское научно-производственное предприятие "Технология" им. А.Г. Ромашина", Государственный научный центр Российской Федерации

Аннотация

Представлен анализ появления и направлений совершенствования ключевых технологий, применяемых для изготовления конструкций из полимерных композиционных материалов. Особое внимание уделено новым технологиям – аддитивным, интегральным и технологиям плетения.

Ключевые слова:

полимерный композиционный материал, технология формования, аддитивная технология выкладки слоев, вакуумная инфузия, технология объемного плетения

Annotation

The analysis of the emergence and directions of improvement of key technologies used for the manufacture of structures made of polymer composite materials is presented. Special attention is paid to new technologies - additive, integral and weaving technologies.

Keywords:

polymer composite material, molding technology, additive layer laying technology, vacuum infusion, volumetric weaving technology

Введение

Широко применяемые в наши дни полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе длинномерных углеродных, стеклянных, кварцевых, арамидных волокон и реактопластичных или термопластичных матриц являются «молодыми» конструкционными материалами, первое промышленное применение которых произошло не более восьмидесяти лет назад. С этого момента ПКМ вступили в жесткую конкурентную борьбу с такими, уже хорошо себя зарекомендовавшими, конструкционными материалами, как дерево и металл, успешный опыт применения которых составляет не менее 50000 и 5000 лет соответственно. При этом интенсивно развивались технологии переработки ПКМ

Первое в мире применение ПКМ в качестве конструкционного материала зафиксировано в судостроении. В период 1935–1939 годов Московский завод имени Авиахима изготовил сверхбыстроходный двухкорпусной глиссер "Экспресс" на 130 пассажиров, днище корпуса которого длиной 24 метра было изготовлено методом ручной выкладки слоев хлопчатобумажного текстолита и последующего горячего отверждения при повышенном давлении.

Судно успешно эксплуатировалось на Черном море Сочинским пароходством на маршруте Сочи – Сухуми.

С 1958 года в "Центре технологии судостроения" начались работы по созданию судовых корпусных конструкций из стеклокомпозита, предусматривавшие совершенствование материалов, разработку технологий изготовления, конструкций и методик их расчёта. Благодаря этому в 1964 году впервые в мировой истории по промышленной технологии на Средне-

Невском судостроительном заводе был построен первый минный тральщик проекта 1252 «Изумруд» водоизмещением более 300 тонн с корпусом из отечественного стеклопластика на основе бесстирольной полиэфирной смолы холодного отверждения [1].

За рубежом первый военный корабль с корпусом из стеклопластика был промышленно изготовлен в Великобритании только в 1973 году и находился в эксплуатации под именем "Wilton".

В области ракетостроения завод "Электроизолит" (ныне ЦНИИСМ, г. Хотьково) разработал, изготовил и провел испытания первого корпуса из стеклопластика баллистической ракеты "Темп-С" с твердотопливным двигателем. Использовалась технология "мокрой" намотки и горячего отверждения в печи. Давление формования осуществлялось за счет усилия натяжения стеклянного жгута при намотке и применения внешней вickелевочной ленты. Первый успешный пуск этой ракеты был произведен в марте 1963 г на полигоне Капустин Яр.

В области авиационной техники первый в мире пилотируемый самолет, спроектированный и построенный к 1885 году русским морским офицером Александром Фёдоровичем Можайским, имел силовой каркас фюзеляжа, крыла и хвостового оперения из дерева. А уже в 1915 году немецкий конструктор Хуго Юнкерс создал первый в мире цельнометаллический самолет "J 1". К 1968 году в результате проведения прикладных научно-исследовательских работ под руководством советского конструктора О.К. Антонова на Киевском механическом заводе впервые в мире был изготовлен самолет с фюзеляжем из стеклопластика на основе реактопластичного полиэфирного связующего холодного отверждения успешно испытан в зале статических испытаний Харьковского авиационного института.

В настоящее время ПКМ заняли свое место среди "именитых" конструкционных материалов, позволяя конструкторам создавать

перспективную технику с качественно новыми характеристиками, которые были недостижимы при применении традиционных материалов: размеростабильные и ультралегкие детали космических аппаратов, адаптивные крылья обратной стреловидности и аэроупругие крылья большого удлинения самолетов; высокоэффективные звукопоглощающие конструкции авиационных двигателей и головных обтекателей ракет-носителей и многое другое [2]. При этом, технология изготовления конструкции влияет на реализацию физико-механических характеристик ПКМ в готовом изделии [3, 4]. Рассмотрим передовые тенденции в развитии технологий переработки ПКМ и изготовления ответственных конструкций на их основе для авиационной, ракетно-космической и специальной техники.

Аддитивные технологии выкладки слоев

Аддитивная технология – это процесс объединения материалов для создания объектов из данных цифровой 3D-модели [5]. В данном случае происходит наращивание материала в отличие от технологий субтрактивного (вычитающего) изготовления. В 1985 году изобретатель из США Михайло Фейген предложил аддитивную технологию быстрого прототипирования "LaminatedObjectManufacturing" (сокращенно LOM) на настольном 3D-принтере, суть которой заключалась в послойном "выращивании" изделия путем склеивания слоев листового материала с последующим обрезанием излишков. Слои листового материала могли быть в виде бумаги, пленок, пластика, тканей, композитов, металлической фольги. LOM-технология стала первой в мире среди аддитивных технологий.

В рамках программы по созданию космического корабля "Буран" в Обнинском НПО "Технология" с 1970-х годов велись заделные работы по созданию оборудования и технологии автоматизированной выкладки конструкций из ПКМ. В 1981 году была изготовлена первая опытная "Установка механизированной выкладки" ОТА101, на которой

отрабатывались режимы выкладки слоев из лент препрега углепластика КМУ-4Э-0.08 разработки "ВИАМ". В 1982 году была изготовлена более совершенная "Установка раскладки" ОТА 102 портального типа, которая уже имела все элементы, характерные для современного оборудования: отдельные приводы по осям координат, катушку с препрегом на основе углеродной ленты ЭЛУП-П-0.08, выкладочную головку с поворотным узлом и обогреваемым прикаточным роликом, обогреваемый стол для выкладки, нож для обрезки препрега, пульт и шкаф управления (рис. 1).

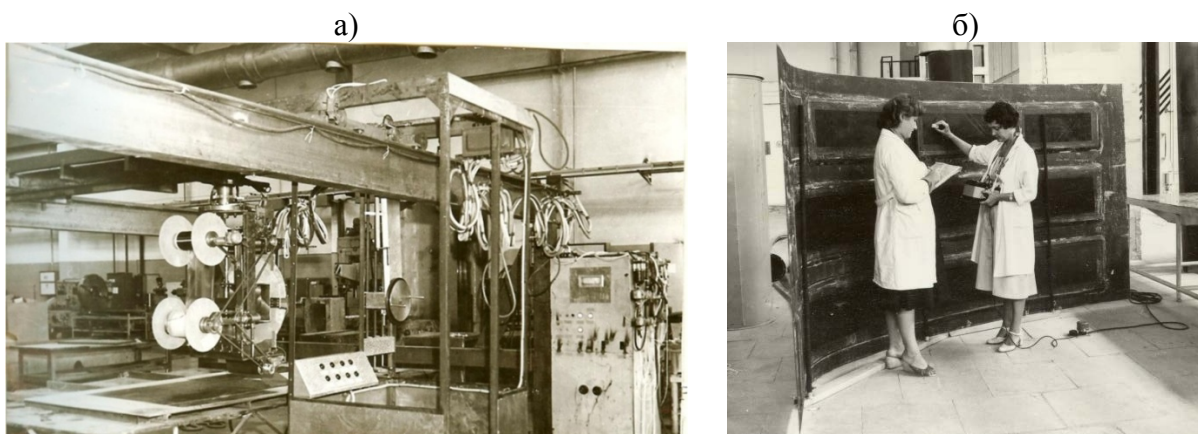


Рис. 1 – Одна из первых в мире установок автоматизированной выкладки слоев препрега: а) "Установка раскладки" ОТА-102 (1982 г., ОНПО "Технология"); б) панель створки отсека полезного груза корабля "Буран" (1984 г., ОНПО "Технология")

ОТА 102 была предназначена для выкладки обшивок размером 3500x7500 мм створок отсека полезного груза многоразового космического корабля "Буран" со скоростью до 20 м/мин. с углами раскладки препрега 0° , $\pm 30^\circ$, $\pm 45^\circ$, $\pm 60^\circ$, $\pm 90^\circ$.

В 1989–1990 годы ОКБ Сухого в кооперации с ведущими организациями авиационной отрасли ЦАГИ, ВИАМ, НИАТ и ОНПО "Технология" провело работы по созданию углепластиковых панелей с несимметричной схемой армирования для крыла прототипа перспективного истребителя "изделия С-22". НИАТ обеспечивал разработку отечественных машин автоматизированной выкладки слоев композитов и управляющих программ для блоков ЧПУ. ВИАМ разрабатывал высококачественные

калиброванные препреги для автоматизированной выкладки [6]. ОНПО "Технология" разрабатывало промышленные технологии автоматизированной выкладки композитных конструкций. В качестве конструкционного материала был использован углепластик КМУ-7 ВИАМ на основе углеродного жгута УКН-П/5000 марки А ТУ 6-06-И152-87 и связующего ВС-2526м ТУ 1-595-25-269-88.

Созданное современное промышленное оборудование и научно-технический задел позволил в период 1994–1996 годов разработать серийную технологию автоматизированного производства адаптивных панели крыла обратной стреловидности высокоманевренного самолета Су-47 "Беркут" ОКБ Сухого, первый полет которого состоялся 25 сентября 1997 г.

В 2009 году в ОНПП "Технология" началась отработка конструкций и разработка серийных аддитивных технологий изготовления стрингерных панелей, лонжеронов и нервюр киля и стабилизатора нового пассажирского самолета МС-21 (рис. 2).

Цифровая конструкторско-технологическая подготовка производства с применением автоматизированной выкладки слоев ведется в единой программной среде, обеспечивающей данными последующие операции контроля качества и механической обработки.

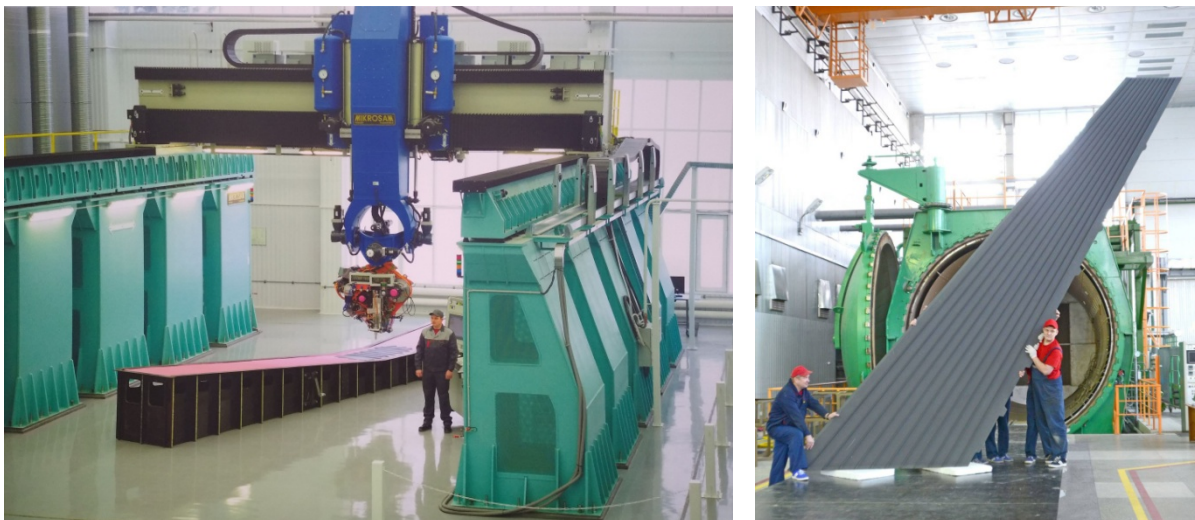


Рис. 2 – Наиболее производительная в России установка аддитивной выкладки слоев ленты препрега и готовая стрингерная углепластиковая панель кия нового пассажирского самолета МС-21 (2022 г., ОНПП "Технология")

Особое внимание уделяется научным исследованиям по выбору усилий прижима, величин зазоров лент при выкладке, способов заполнения зон интегральных соединений стрингера и обшивки со схемой армирования 0° , $\pm 45^\circ$, 90° (рис. 3). Эти факторы влияют на конечное качество получаемых изделий.

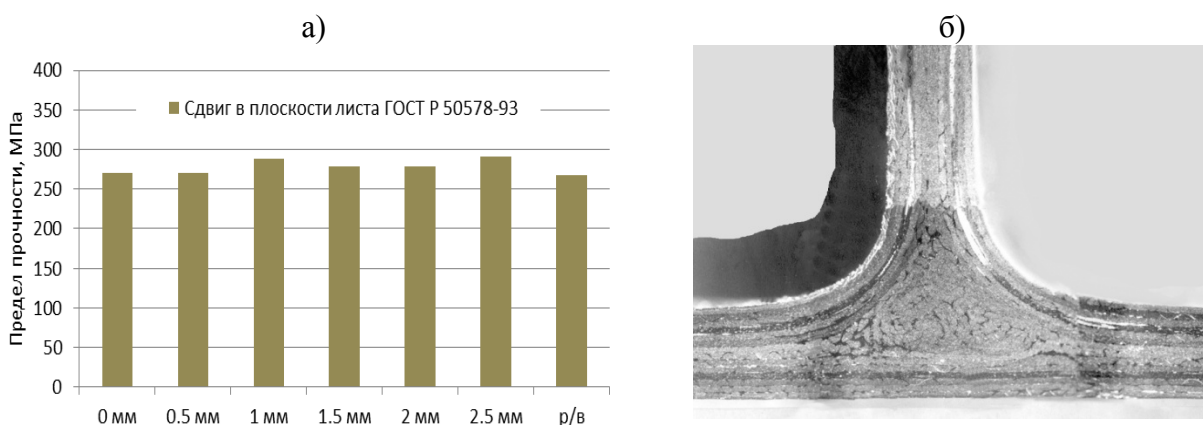


Рис. 3 – а) зависимость прочности обшивки при сдвиге σ_{xu} от зазора лент при укладке; б) микроструктура интегрального соединения "обшивка-стрингер"

На основании более чем сорокалетнего опыта разработки и применения в Государственном научном центре ОНПП "Технология" им. А.Г. Ромашина оборудования и технологий аддитивной автоматизированной выкладки слоев

препрега при производстве изделий из ПКМ авиационного и космического назначения можно сформулировать основные преимущества данного метода:

- 1) сокращение трудоемкости выкладки;
- 2) повышение степени уплотнения слоев препрега в "сыром" пакете, которая влияет на пористость, толщину и физико-механические характеристики материала, и исключение подпрессовок пакета для толстостенных более 10 мм конструкций;
- 3) повышение точности укладки слоев препрега;
- 4) высокая степень повторяемости технологических показателей (угол укладки, зазор, складки, сила натяжения слоев) и свойств материала в готовом изделии;
- 5) сокращение технологического цикла изготовления конструкции за счет более высокой производительности выкладки и отсутствия последующей операции пропитки связующим (таблица 1).

Таблица 1

Характеристика технологий выкладки ПКМ

Способ укладки слоев ПКМ	Производительность укладки слоев, кг/час	Длительность пропитки связующим, час	Длительность термической обработки, час
Ручная выкладка ленты препрега	4	не требуется	12
Автоматизированная выкладка ленты препрега ATL	16	не требуется	12
Автоматизированная выкладка сухого волокна AFP	6	16	8

Интегральные технологии формования

В силу низкой прочности ПКМ в трансверсальном направлении и при смятии повышение эксплуатационной надежности и долговечности, снижение трудоемкости изготовления на 8–12 % и массы изделия на 30–40 % в конструкциях из ПКМ достигается за счет исключения механических соединений. При таком подходе формирование всей конструкции вместе с ее

составными элементами и отверждение материала происходит за одну технологическую операцию [7].

Впервые в нашей стране серийная интегральная технология была разработана в ОНПП "Технология" в 2002 году для изготовления углепластикового переходного отсека 3-й ступени модернизированной ракеты-носителя "Протон-М", которая обеспечивала одновременное формование цилиндрической оболочки, стрингеров, шпангоутов, их сборку и соединение за один технологический цикл.

В 2011 году данная технология была впервые в отечественной практике авиастроения успешно применена для серийно изготавливаемых стрингерных панелей килея и стабилизатора пассажирского самолета МС-21, обеспечив полную технологическую независимость от ведущих мировых компаний.

В 2021 году была разработана интегральная технология изготовления силового корпуса двигательного отсека российского пилотируемого космического корабля нового поколения «Орел». По этой технологии впервые в России изготовлена крупногабаритная, сложной геометрической формы конструкция полностью из полимерных композиционных материалов. Уникальная технология обеспечила одновременное (совмещенное) отверждение и склеивание более 40 отдельных деталей, образующих космическую конструкцию и существенное снижение массы за счет исключения механических соединений. Впервые более 50 отдельных технологических операций изготовления выполнены за один технологический цикл. Для реализации данной технологии в ОНПП "Технология" была разработана и изготовлена специализированная многокомпонентная оснастка, не имеющая аналогов в стране.

Энергоэффективные технологии формования

В настоящее время в мировой практике базовой технологий, обеспечивающей высокое качество, надежность и ресурс ответственных, высоконагруженных авиационных конструкций из ПКМ, является автоклавное формование. Для изготовления радиопрозрачных и других конструкций с невысоким уровнем нагружения и коротким ресурсом в авиационной и ракетно-космической технике, судостроении используются много разновидностей более энергоэффективной технологии вакуумной инфузии, не требующий дорогостоящего автоклавного оборудования. В ОНПП "Технология" такие технологии применяются с 1982 года для изготовления носовых радиопрозрачных обтекателей ракет и вертолетов, серийной композитной оснастки. Общим недостатком этих технологий является невозможность во время формования приложить повышенное давление, что приводит к более высокой пористости, толщине ПКМ и, как следствие, пониженным физико-механическим характеристикам ПКМ.

Технология безавтоклавного формования "Quickstep" имеет следующие преимущества по сравнению с вакуумным формованием:

- 1) возможность приложения повышенного давления;
- 2) более короткий технологический цикл за счет более эффективного в 25 раз теплоносителя, чем для газа автоклава или печи (рис. 4);
- 3) более точный контроль температуры детали;
- 4) возможность быстро изменять температуру при многоступенчатом цикле отверждения или при изготовлении деталей сложной формы;
- 5) снижение риска экзотермы за счет эффективного отвода тепла жидким теплоносителем;
- 6) уменьшение эксплуатационных расходов и трудозатрат, по сравнению с автоклавным способом;
- 7) свойства отформованного ПКМ на уровне автоклавной технологии (таблица 2).

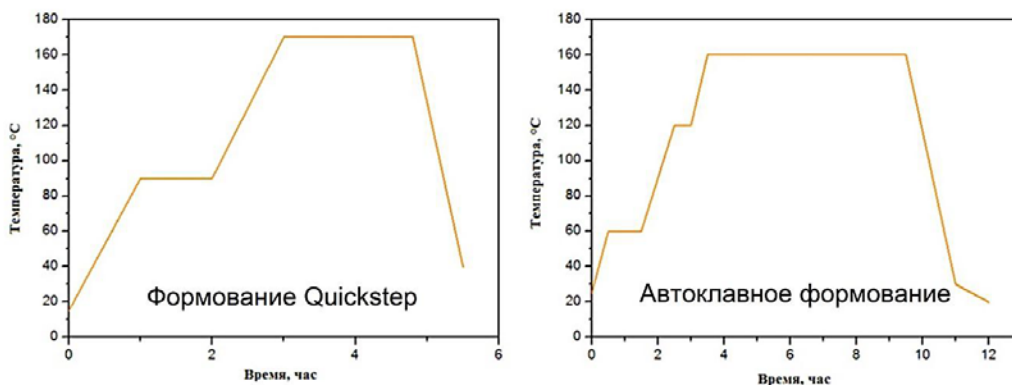


Рис. 4 – Сравнение режимов формования углепластиковых обшивок головного обтекателя ракеты-носителя "Протон-М"

Таблица 2

Зависимость физико-механических характеристик углепластика обшивок головного обтекателя РН «Протон-М» от способа формования

Наименование образца	E_{11+} , кгс/мм ² (ГПа)	σ_{11+} , кгс/мм ² (МПа)	σ_{11-} , кгс/мм ² (МПа)	Толщина (заготовки) [образца], мм			
				min	max	Δ	Ср.
Схема армирования: [0°] (ЭНФБ)							
П-4УТ-4510 (Quickstep)	13700 (137)	176 (1760)	90,7 (907)	1,04	1,27	0,23	1,15
П-4УТ-4500 (Автоклав)	14200 (142)	201 (2010)	88,4 (884)	1,13	1,28	0,15	1,18

Высокая энергоэффективность наряду с высокими реализуемыми характеристиками ПКМ, сравнимыми с автоклавным методом, позволили начать ее широкое применение в ОНПП "Технология" для серийного изготовления обшивок высоко ответственных углепластиковых оболочек головного обтекателя ракет-носителей "Протон-М" и "Ангара".

Технологии объемного плетения наполнителя ПКМ

Одним из существенных недостатков, ограничивающих применение ПКМ в высоконагруженных конструкциях, является их слоистая структура и низкая межслоевая прочность. Это обстоятельство может приводить к преждевременному появлению межслоевых трещин, их росту и разрушению

конструкции. Прошивка пакета слоев нитями решает эту проблему, но имеет ограничения по применению в конструктивно сложных изделиях.

Первым примером использования единого трикотажного наполнителя, которому заранее придается форма будущей конструкции, стали в ОНПП "Технология" в 1970-х годах цельно тканые сотовые наполнители на основе стеклянных волокон для звукопоглощающих панелей авиационных двигателей. Отсутствие клеевых соединений так же позволило использовать такие соты для высокотемпературных конструкций. По технологии ткачества в 1980-х годах стали создаваться заготовки стрингерных панелей.

С совершенствованием волокон наполнителей и оборудования для его переработки в 1990-х годах стала применяться технология вязания, позволяющая изготавливать наполнитель с геодезической схемой армирования для формования оболочечных конструкций.

Для получения объемных заготовок тел вращения для динамически сверхвысоконагруженных конструкций в ОНПП "Технология" в начале 2000-х годов начали создавать специализированное оборудование и технологию объемного плетения (рис. 5).



Рис. 5 – Технология объемного плетения: а) установка объемного плетения заготовок наполнителя из углеродных волокон (2015 г., ОНПП "Технология"); б) углепластиковые конструкции сверхвысокой прочности на основе трехмерно армированных заготовок

При этом решались задачи создания из высокопрочных углеродных волокон длинномерной заготовки с поперечным сечением до 150 мм, выбора связующего и разработки технологии объемной пропитки.

Выводы

Несмотря на сравнительно недавнее появлении ПКМ как конструкционных материалов, они стали широко применяться в том числе благодаря появлению широкого спектра технологий и специального оборудования. Показано, что развитие технологий переработки ПКМ в конструкции идет по пути замены ручного труда, повышения производительности выработки и существенного снижения энергоемкости производственных процессов. Отдельные технологии, как, например, объемное плетение, дополнительно направлены на придание ПКМ уникальных свойств, не достижимых ранее.

Список литературы

1. Францев М.Э. Советские противоминные корабли из композиционных материалов // Compositebook, 2019. № 3. С. 38–43.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение. Все материалы. Энциклопедический справочник, 2008. № 3. С. 2–14.
3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: уч. пос. / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин; Под ред. А.А. Берлина. – 3 изд., испр. СПб.: Профессия. 2011. 560 с.
4. Николаев А.Ф. Термостойкие полимеры. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. С. 3–11.
5. Полимерные аддитивные технологии: учебное пособие / А.А. Ляпков; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. С. 78–88.

6. Гусев Ю.А., Борщев А.В., Хрульков А.В. Особенности препрегов для автоматизированной выкладки методами ATL и AFP // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. № 3 С. 38–44.

7. Климакова Л.А., Комиссар О.Н.. Методология создания интегральных конструкций из композиционных материалов для перспективной авиационно-космической техники // Авиационная промышленность. № 4. 2000. С.19–22.

УДК 669.018.44:669.245

**НОВЫЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИЕ ЛИТЕЙНЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ
СПЛАВЫ И ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИХ
ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ
В ПЕРСПЕКТИВНОМ ДВИГАТЕЛЕ ПД-8**

П.Г. Мин¹, к.т.н.; В.Е. Вадеев¹; А.Е. Князев¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

В статье представлены импортозамещающие литейные жаропрочные никелевые сплавы ВЖМ12, ВЖМ200, ВЖЛ125, ВЖЛ220 и ВЖЛ718, разработанные НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ для применения в двигателе ПД-8. Показаны преимущества данных сплавов по механическим свойствам, длительной прочности, мало- и многоциклового усталости над зарубежными сплавами-аналогами и отечественными сплавами аналогичного назначения.

Представлена высокоэффективная технология производства вышеуказанных сплавов, обеспечивающая качество продукции по остаточному содержанию вредных примесей, газов и неметаллических включений, стабильности химического состава, механических свойств и жаропрочности на уровне требований мировых стандартов и ведущих производителей – фирм Cannon-Muskegon corp. (США), HOWMET LTD и Ross & Catherall (Англия).

Ключевые слова:

литейные жаропрочные никелевые сплавы, лопатки, перспективный двигатель ПД-8, импортозамещение, вредные примеси, газы, фазовая стабильность, интервал легирования, длительная прочность, механические свойства

С распадом СССР отечественная гражданская авиационная промышленность практически приостановила свое развитие, уступив свои позиции в условиях рыночной экономики зарубежным производителям. С учетом длительной стагнации в производстве авиационных комплектующих, в частности газотурбинных двигателей, организовать производство современных силовых установок, соответствующих мировому уровню, крайне сложно. В частности, отечественный самолет Sukhoi Superjet 100 длительное время оснащали французским двигателем SaM146, в котором только турбину низкого давления изготавливало ПАО «ОДК-Сатурн» по лицензионным соглашениям, а остальные компоненты поставлялись из-за рубежа.

В связи с введением рядом недружественных государств санкций, направленных на ограничение поставок высокотехнологичной продукции и материалов специального назначения, острую актуальность приобрел вопрос замены в кратчайшие сроки всех зарубежных компонентов, устанавливаемых на российские самолеты, а также форсированного развития отечественного авиастроения и двигателестроения. Поэтому поставленная Президентом Российской Федерации задача разработки и организации к 2023 году производство нового российского авиационного двигателя ПД-8 тягой 8 тонн приобрела критическую степень важности.

При разработке данного двигателя, предназначенного заменить французский двигатель SaM146 самолета Sukhoi Superjet 100 и украинский Д 436ТП самолета-амфибии Бе-200, возникла потребность в целом ряде новых

отечественных литейных жаропрочных никелевых сплавов, не уступающих по уровню механических, эксплуатационных и технологических свойств зарубежным сплавам AM1, DS200 Hf, Rene125, Rene220 и IN718, применяемым в двигателе SaM146. При этом производство сплавов должно быть организовано на территории Российской Федерации по современным российским технологиям из отечественного сырья.

Специально для применения в новом двигателе ПД-8 специалистами НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ под руководством и непосредственным участии к.т.н. Мина П.Г. разработано пять новых литейных жаропрочных никелевых сплавов. Сплавы ВЖМ12 и ВЖМ200 [1, 2] предназначены для литья рабочих лопаток с монокристаллической и направленной (столбчатой) структурами, работоспособных до температур 1100 и 1000 °С соответственно, сплав ВЖЛ125 [3] – для литья блоков соплового аппарата с поликристаллической равноосной структурой, работоспособных до температуры 1000 °С. По совокупности механических, эксплуатационных, технологических свойств и, что немаловажно, по стоимости данные материалы, не уступают, а по отдельным характеристикам превосходят отечественные сплавы аналогичного назначения. Сплавы ВЖЛ220 и ВЖЛ718 [4] с рабочими температурами 750 и 650 °С соответственно предназначены для литья корпусных деталей (вершин и втулок заднего стоечного узла) данного двигателя. Материалы такого класса – литейные жаропрочные никелевые сплавы, упрочненные γ'' -фазой на основе Ni_3Nb и обладающие высокой свариваемостью, в России разработаны и паспортизованы впервые.

С целью минимизации рисков при создании двигателя ПД-8, а также обеспечения возможности параллельной разработки нескольких материалов в крайне сжатые сроки (13–16 месяцев) за счет рационального подхода [5] к созданию вышеуказанных сплавов специалистами ВИАМ за основу были взяты химические составы зарубежных сплавов-аналогов по основным легирующим элементам. Системы легирования сплавов были

усовершенствованы за счет введения специально подобранных для каждого сплава строго ограниченных количеств щелочноземельных и редкоземельных элементов с целью рафинирования расплава от вредных примесей, газов и неметаллических включений и микролегирования сплавов для обеспечения их высокого уровня жаропрочности на длительных базах испытаний и жаростойкости.

Положительный опыт моторостроительного завода ПАО «ОДК-Сатурн» по литью лопаток и корпусных деталей из зарубежных сплавов-аналогов ускорил процесс внедрения данных материалов при производстве двигателя ПД-8.

В таблице 1 представлены механические свойства и квоты превосходства нового импортозамещающего монокристаллического сплава ВЖМ12 в сравнении с зарубежным сплавом-аналогом АМ1.

При температурах 1000, 1100 и 1150 °С кратковременные механические свойства сплава ВЖМ12 превосходит зарубежный сплав-аналог: по временному сопротивлению на 15-19%, пределу текучести на 26–40 % и по относительному удлинению 1,7–1,9 раза. Длительная прочность сплава ВЖМ12 при температуре 1100 °С на базе 100 ч составляет 135МПа против 127 МПа у сплава АМ1, т.е. на 6 % выше.

Кроме того, сплав ВЖМ12 обладает преимуществом по многоцикловой и малоцикловой усталости: по пределу ограниченной выносливости при МнЦУ на базе $1 \cdot 10^7$ циклов при комнатной температуре на 33 %, а при МЦУ на базе $1 \cdot 10^4$ циклов при температуре 650 °С на 8 %.

Таблица 1

Сравнительные показатели свойств сплава ВЖМ12 с зарубежным аналогом АМ1 (монокристаллы <001>)

Наименование характеристики	ВЖМ12	АМ1	Квоты превосходства	
T, °C	Длительная прочность (средние значения)			
1100	σ_{100} , МПа	135	127	6
Механические свойства при испытаниях на кратковременное растяжение (средние значения)				
1000	σ_B , МПа	730	620	18
	$\sigma_{0,2}$, МПа	545	420	30
	δ , %	29	17	в 1,7 раз
1100	σ_B , МПа	440	370	19
	$\sigma_{0,2}$, МПа	315	225	40
	δ , %	34	18	в 1,9 раз
1150	σ_B , МПа	310	270	15
	$\sigma_{0,2}$, МПа	220	175	26
	δ , %	33	18,5	в 1,8 раз
Предел ограниченной выносливости при МнЦУ на базе $1 \cdot 10^7$ циклов при $R_\sigma = -1$ (0), $f = 50$ Гц на гладких образцах (средние значения)				
20	σ_{max} , МПа	400	300^2	33
Предел ограниченной выносливости при МЦУ на базе $1 \cdot 10^4$ циклов («жесткий цикл») при $R_\sigma = 0$, $f = 1$ Гц на гладких образцах (средние значения)				
650	σ_{max} , МПа	645	600	8

Несмотря на то, что разработанный сплав ВЖМ12 не содержит в своем составе дорогостоящих и дефицитных элементов рения и рутения, его длительная прочность при температуре 1100 °C (135 МПа на базе 100 ч и 100 МПа на базе 1000 ч) превосходит рений-содержащие сплавы: на базе 100 ч сплавов ЖС32 (124 МПа) и ВЖМ7 (120 МПа), а на базе 1000 ч сплавов ЖС32 (74 МПа), ЖС36 (83 МПа), ВЖМ5 (90 МПа) и ВЖМ7 (80 МПа). При этом плотность сплава ВЖМ12 ниже, чем у всех представленных монокристаллических отечественных сплавов, за исключением сплава ВЖМ7. Однако несмотря на это, по кривым удельной жаропрочности при температуре 1100 °C видно, что сплав ВЖМ7 на всех трех базах (100, 500 и 1000 ч) значительно уступает сплаву ВЖМ12 (рисунок 1).

Длительная прочность сплава ВЖМ12 при температуре 1100 °C на базе 1000 часов несколько уступает сплаву ВЖМ4: 100 МПа у ВЖМ12 против 120 МПа у ВЖМ4, однако сплав ВЖМ4 легирован рутением (4 % масс.),

стоимость 1 кг которого составляет 1 млн. 179 тыс. руб. (по информации на май 2022 г.).

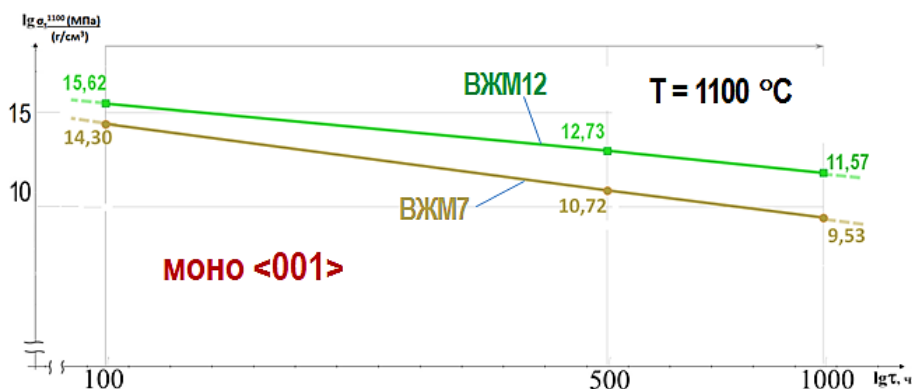


Рис. 1 – Удельная жаропрочность сплавов ВЖМ12 и ВЖМ7 (σ_{τ}^{1100} (МПа) / d (г/см³))

При разработке импортозамещающего сплава ВЖМ200 установлено, что в случае проведения направленной кристаллизации на установке УВНК-9А без использования затравок, макроструктура полученных заготовок состоит из нескольких крупных зерен со значительной разориентацией, что приводит к широкому разбросу механических свойств. Поэтому для выбора макроструктуры сплава ВЖМ200 с целью обеспечения высокого уровня жаропрочности было проведено сравнение уровня жаропрочности сплава ВЖМ200, отлитого с применением монокристаллических затравок, а также поликристаллических затравок с КГО <001>, обеспечивающих получение заготовок с направленной тонкостолбчатой структурой. На рисунке 2 видно, что значения долговечности монокристаллов сплава ВЖМ200 при 900 и 1000 °С находятся на минимальном уровне или ниже минимального уровня паспортных характеристик сплава ВЖМ200, отлитых с применением поликристаллических затравок с КГО <001>.

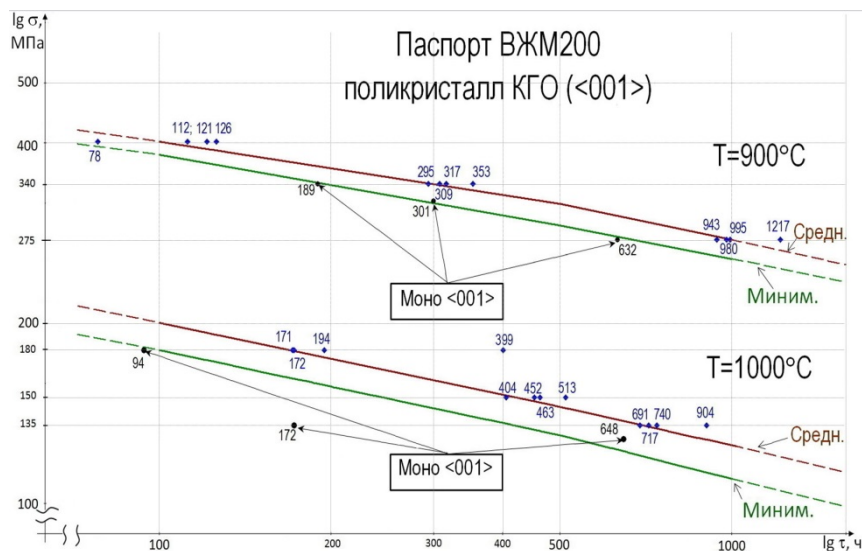


Рис. 2 – Сравнение жаропрочности сплава ВЖМ200 с поли- и монокристаллической структурами (КГО <001>)

Такая направленная (столбчатая) структура сплава ВЖМ200 обеспечивает превосходство над отечественным монокристаллическим сплавом ЖС30 по основной характеристике длительной прочности при температурах 900 °С и 1000 °С на ~ 5%, при этом плотность сплава ВЖМ200 (8568 кг/м³) несколько ниже плотности сплава ЖС30 (8647 кг/м³). Кроме того, сплав ВЖМ200 превосходит зарубежный сплав-аналог DS200 Hf по ряду основных характеристик, представленных в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что длительная прочность сплава ВЖМ200 на базах 100, 500 и 1000 ч превосходит зарубежный сплав-аналог DS200 Hf при 900 °С на 10–15 %, при 1000 °С на 6–10 %, а предел ограниченной выносливости при испытании на многоцикловую усталость при температуре 900 °С на базе $1 \cdot 10^7$ циклов – на 15 %.

Таблица 2

Сравнительные показатели свойств сплава ВЖМ200 с зарубежным аналогом DS200 Hf
(направленная тонкостолбчатая структура с КГО <001>)

Наименование характеристики		ВЖМ200	DS200 Hf	Квоты превосходства
T, °C	Длительная прочность (средние значения)			
900	σ_{100} , МПа	400	350	14
	σ_{500} , МПа	315	275	15
	σ_{1000} , МПа	275	250	10
1000	σ_{100} , МПа	200	180	11
	σ_{500} , МПа	145	135	7
	σ_{1000} , МПа	125	118	6
Предел выносливости МнЦУ на базе $1 \cdot 10^7$ циклов при $R_\sigma = -1$ на гладких образцах (средние значения)				
900	σ_{max} , МПа	275	240	15

Новый импортозамещающий сплав ВЖЛ125 для литья блоков соплового аппарата с равноосной структурой турбины низкого давления двигателя ПД-8 обладает преимуществами над сплавом-аналогом Rene125 (таблица 3).

Таблица 3

Сравнительные показатели свойств сплава ВЖЛ125
с зарубежным аналогом Rene125 (равноосная структура)

Наименование характеристики		ВЖЛ125	Rene125	Квоты превосходства, %
T, °C	Длительная прочность (средние значения)			
900	σ_{100} , МПа	345	330	5
	σ_{500} , МПа	265	240	10
	σ_{1000} , МПа	230	210	10
1000	σ_{100} , МПа	150	140	7
	σ_{500} , МПа	95	90	6
Механические свойства при испытаниях на кратковременное растяжение (средние значения)				
900	σ_B , МПа	780	710	10
	$\sigma_{0,2}$, МПа	732	670	9
	δ , %	11,5	4,3	в 2,7 раза
1000	σ_B , МПа	490	410	19
	$\sigma_{0,2}$, МПа	380	370	-
	δ , %	14	5	в 2,8 раза
1100	σ_B , МПа	261	230	13
	$\sigma_{0,2}$, МПа	210	210	-
	δ , %	10,5	7,5	в 1,4 раза

В таблице 3 показано, что по временному сопротивлению сплав ВЖЛ125 превосходит иностранный аналог на 10–19 %, по относительному удлинению в 1,4–2,8 раза, по длительной прочности при температуре 900 °С на базе 100 ч – на 5 %, а на базе 500 и 1000 ч – на 10 %, при температуре 1000 °С – на 6–7 %.

На рисунке 3 представлены квоты превосходства нового сплава ВЖЛ125 над серийно применяемыми отечественными сплавами ЖС6К, ВЖЛ12У и ВЖЛ12Э аналогичного назначения. В качестве сравнения приведена температура 900 °С как максимальная рабочая температура соплового аппарата ТНД двигателя ПД-8.

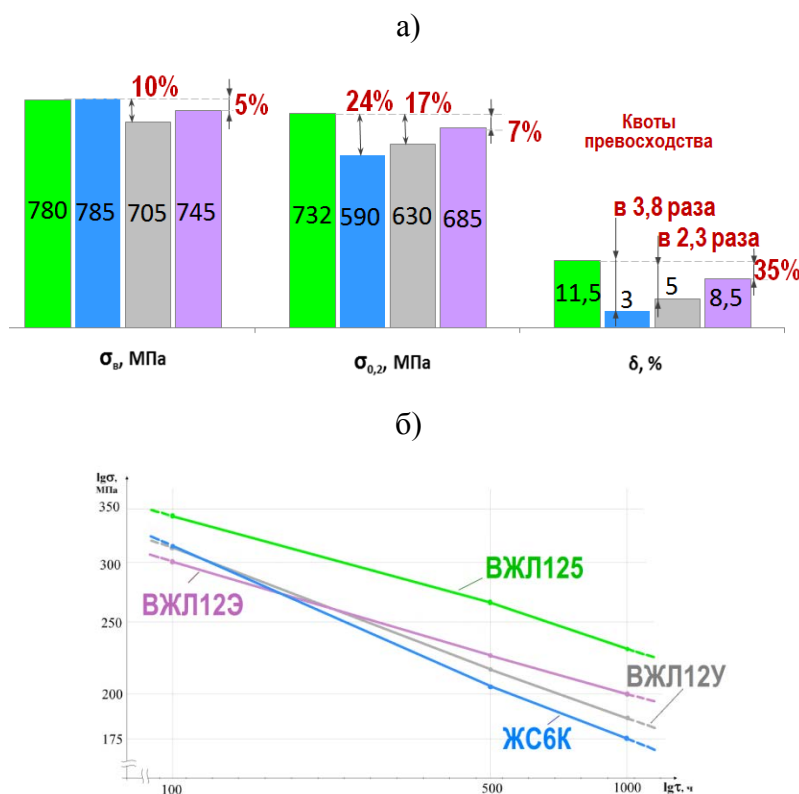


Рис. 3 – Сравнение характеристик сплава ВЖЛ125 с отечественными аналогами при $T = 900$ °С: а) кратковременные механические свойства; б) длительная прочность

Из рисунка 3 видно, что по временному сопротивлению сплав ВЖЛ125 обладает преимуществом над сплавом ВЖЛ12У на 10 %, над сплавом

ВЖЛ12Э на 5 %, по пределу текучести над сплавом ЖС6К на 24 %, над сплавом ВЖЛ12У на 17 %, над сплавом ВЖЛ12Э на 7 %, по относительному удлинению над сплавом ЖС6К в 3,8 раза, над сплавом ВЖЛ12У в 2,3 раза, над сплавом ВЖЛ12Э на 35 %. По длительной прочности сплав ВЖЛ125 превосходит представленные отечественные аналоги: на базе 100 ч – на 10–15 %, на базе 500 ч – 18-29 %, на базе 1000 ч – на 15–31 %.

Новый импортозамещающий литейный жаропрочный никелевый сплав ВЖЛ220 обладает преимуществами над зарубежным сплавом-аналогом Rene220 (таблица 4).

Таблица 4

Сравнительные показатели свойств сплава ВЖЛ220 с зарубежным аналогом Rene220 (равноосная структура)

Наименование характеристики		ВЖЛ220	Rene220	Квоты превосходства, %	
Т, °С	Механические свойства при испытаниях на кратковременное растяжение (средние значения)				
	$\sigma_{в}$, МПа	1230	1165	6	
20	δ , %	9,4	5,8	в 1,6 раза	
	$\sigma_{в}$, МПа	1140	1075	6	
200	δ , %	10	7,1	в 1,4 раза	
	$\sigma_{в}$, МПа	1110	1010	10	
400	δ , %	11	7	в 1,6 раза	
	$\sigma_{в}$, МПа	1060	960	10	
600	δ , %	11,5	5,3	в 2,2 раза	
	δ , %	9	4,6	в 2 раза	
750	δ , %	8	4,8	в 1,7 раза	
800	δ , %	6,7	6	12	
Предел ограниченной выносливости при МЦУ на базе $1 \cdot 10^4$ циклов при $R_{\epsilon} = 0$, $f=1$ Гц (средние значения)					
750	$\Delta\epsilon$, %	на гладких образцах	0,5	0,45	11

Представленные в таблице 4 данные показывают, что сплав ВЖЛ220 превосходит зарубежный аналог по временному сопротивлению в диапазоне температур от 20 до 600 °С на 6–10 %, по относительному удлинению в диапазоне температур от 20 до 750 °С в 1,4–2,2 раза, при 800 °С на 12 %. Кроме того по пределу ограниченной выносливости при испытании на

малоцикловую усталость на базе $1 \cdot 10^4$ циклов при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$ сплав ВЖЛ220 обладает преимуществом над сплавом Rene220 на 11 %.

Разработанный импортозамещающий литейный жаропрочный сплав ВЖЛ718 также обладает преимуществами над зарубежным сплавом-аналогом IN718 (таблица 5).

Таблица 5

Сравнительные показатели свойств сплава ВЖЛ718 с зарубежным аналогом IN718(равноосная структура)

Наименование характеристики	ВЖЛ718	IN718	Квоты превосходства, %		
T, $^\circ\text{C}$	Механические свойства при испытаниях на кратковременное растяжение (средние значения)				
20	σ_{B_2} , МПа	1060	990	7	
	$\sigma_{0,2}$, МПа	940	880	7	
	δ , %	17	9	1,9 раза	
350	σ_{B_2} , МПа	910	870	5	
	$\sigma_{0,2}$, МПа	830	775	7	
	δ , %	16	7,5	2,1 раза	
400	σ_{B_2} , МПа	870	850	2	
	$\sigma_{0,2}$, МПа	810	770	5	
	δ , %	15,5	7,5	2,1 раза	
500	σ_{B_2} , МПа	830	810	3	
	$\sigma_{0,2}$, МПа	770	750	3	
	δ , %	16	9	1,8 раза	
550	σ_{B_2} , МПа	840	800	5	
	$\sigma_{0,2}$, МПа	780	730	7	
	δ , %	14,5	10	1,5 раза	
600	σ_{B_2} , МПа	810	780	4	
	$\sigma_{0,2}$, МПа	750	730	3	
	δ , %	15,5	10	1,6 раза	
650	σ_{B_2} , МПа	800	760	5	
	$\sigma_{0,2}$, МПа	740	700	6	
	δ , %	14	8,5	1,6 раза	
700	σ_{B_2} , МПа	680	670	2	
	$\sigma_{0,2}$, МПа	640	630	2	
	δ , %	8,6	5,7	1,5 раза	
Предел ограниченной выносливости при МЦУ на базе $1 \cdot 10^4$ циклов при $R_\varepsilon = 0$, $f=1$ Гц (средние значения)					
350	$\Delta\varepsilon$, %	на гладких образцах	0,65	0,62	5

Из таблицы 5 видно, что преимущество сплава ВЖЛ718 над зарубежным аналогом составляет: при температуре 350 °С по пределу ограниченной выносливости при испытании на малоцикловую усталость на базе $1 \cdot 10^4$ циклов – на 5 %, в диапазоне температур от 20 до 700 °С по относительному удлинению – в 1,5–2,1 раза, по временному сопротивлению и пределу текучести на 2–7 %.

Задача обеспечения соответствия качества разработанных импортозамещающих литейных жаропрочных сплавов мировому уровню [6], является крайне сложной. Это связано с тем, что для достижения стабильно высокого уровня механических и эксплуатационных свойств необходимо обеспечить в сплаве стабильный химический состав в узких интервалах легирования и высокую чистоту по вредным примесям, газам и неметаллическим включениям. Кроме того, зарубежные исходные шихтовые материалы содержат в несколько раз меньшее количество примесей, чем российские. К примеру, содержание никеля в жаропрочных сплавах составляет 60–65 % (по массе). Никель отечественного производства (наиболее чистой марки ДНК-0) уступает по чистоте канадской никелевой дроби фирмы Vale Canada Limited: содержание серы, фосфора, кремния в 5–6 раз, меди, свинца, висмута, цинка в 3 раза, газов (кислорода, азота) и других примесей – в 2–3 раза.

Поэтому при разработке технологий выплавки импортозамещающих сплавов [7] были проанализированы имеющиеся на российском рынке шихтовые материалы, подобраны марки, допустимые к применению, использованы последние достижения коллектива в области рафинирования расплавов от вредных примесей при вакуумной индукционной плавке [8–22] и разработаны комплексные металлургические приемы, обеспечивающие стабильность химических составов и высокую чистоту получаемых сплавов:

– экспресс-анализ во время плавки с корректировкой химического состава сплава по специально разработанным стандартным образцам

обеспечивает уменьшение отклонения от расчетного состава по легирующим элементам в готовой продукции до $\pm 0,1-0,15$ % масс., что соответствует показателям ведущего мирового производителя жаропрочных сплавов – фирмы Cannon-Muskegon corp.;

– подобраны режимы высокотемпературной обработки расплава в вакууме, что обеспечивает снижение содержания газов и легкоплавких примесей цветных металлов;

– комплексное рафинирование щелочноземельными и микролегирующие редкоземельными металлами, которые образуют с примесями тугоплавкие соединения, адсорбирующиеся на стенках плавильного тигля при плавке и модифицированной активной поверхности пеночеромикаческого фильтра на основе Al_2O_3 при фильтрации расплава, что обеспечивает раскисление и десульфурацию расплава, снижение примесей цветных металлов в 1,5–2 раза и максимальную чистоту (по количеству оксидов, сульфидов и нитридов) в соответствии с мировыми стандартами определения загрязненности неметаллическими включениями.

– выбраны технологические параметры введения и рафинирования до 50 % литейных отходов от вредных примесей, обеспечивающие возврат дорогостоящих и дефицитных легирующих элементов в замкнутый цикл производства и снижение стоимости жаропрочных сплавов без ухудшения их качества.

В таблице 6 на примере сплава ВЖМ200 показано, что за счет проведения высокотемпературной обработки расплава (ВТР) происходит значительное снижение цветных примесей селена, свинца, висмута, теллура и таллия, а за счет введения микролегирующих редкоземельных металлов церия и лантана содержание серы и кислорода понизилось с 8 до 5 ppm и с 14 до 8 ppm соответственно.

Таблица 6

Влияние ВТР и микролегирование РЗМ (церия и лантана) на содержание вредных примесей в сплаве ВЖМ200

№ плавки (условный)	Особенности ВИП	Содержание вредных примесей, ppm						
		Se	Pb	Bi	Te	Tl	S	O
1	Без ВТР, без РЗМ	<5	0,2	0,4	<1	0,1	8	14
2	ВТР, РЗМ	<0,1	<0,05	<0,05	<0,1	<0,05	5	8

В отличие от отечественных гафний-содержащих сплавов ВКНА1ВР, ЖС30 и ЖС6Ф разработанные импортозамещающие сплавы ВЖЛ125 и ВЖМ200 содержат повышенное количество гафния 1,65 % и 1,75 % масс. соответственно. Данный элемент является весьма активным и при его введении в виде спрессованных таблеток электролитического порошка возникает с расплавом химическое взаимодействие, сопровождающееся интенсивными брызгами, в результате чего часть гафния не усваивается. Поэтому для выплавки сплавов ВЖЛ125 и ВЖМ200 была специально разработана высококачественная лигатура с пониженным содержанием газовых примесей. Технология производства [23] данной лигатуры в вакуумной дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом ВДПНЭ-1 освоена в ВИАМ. Технология защищена патентом РФ. При отработке технологии введения гафния при выплавке сплава ВЖМ200 установлено, что в случае введения гафния в виде спрессованных таблеток в рабочей камере вакуумной индукционной печи происходили интенсивные брызги, что приводило к низкому усвоению гафния и нестабильному химическому составу сплава. Усвоение гафния при введении его в виде лигатуры собственного производства получено выше, чем при введении в виде лигатуры стороннего поставщика.

Разработанная высокоэффективная запатентованная технология производства вышеуказанных сплавов обеспечивает их качество на уровне требований мировых стандартов: по стабильности химического состава в узких интервалах легирования (таблица 7, рисунок 4) и содержанию вредных примесей (таблица 8, рисунки 5–7) выплавленные сплавы не уступают сплавам-аналогам ведущих мировых зарубежных производителей.

Так, например, в сплаве ВЖМ200 максимальное отклонение от расчетного состава получено по вольфраму и хром, в зарубежных сплавах-аналогах: DS200Hf производства HOWMET – по хром, вольфраму, алюминию и гафнию; MARM200+Hf – по кобальту и алюминию (таблица 7).

Таблица 7

Стабильность химических составов сплава ВЖМ200 производства ВИАМ и сплавов-аналогов ведущих зарубежных производителей

Сплав	Изготовитель сплава	Содержание легирующих элементов, % масс									
		Расчетный (заданный) состав	Cr	Co	W	Al	Ti	Nb	Hf	C	B
			8,5	9,6	11,8	5,0	1,9	0,9	1,65	0,13	0,015
ВЖМ200	ВИАМ (1000кг)	Получено в заготовке	8,64	9,58	11,60	5,05	1,88	0,89	1,65	0,125	0,017
		Откл. от расч. состава	+0,14	-0,02	-0,2	+0,05	-0,02	-0,01	0	-0,005	+0,002
DS200 Hf	HOWMET LTD (Великобритания)	Получено в заготовке	8,4	9,6	12,0	4,88	1,84	0,85	1,53	0,13	0,014
		Откл. от расч. состава	-0,1	0	0,2	-0,12	-0,06	-0,05	-0,12	0	-0,001
MAR M200+Hf	Cannon Muskegon Corporation (США)	Получено в заготовке	8,5	9,41	11,74	4,89	1,90	0,90	1,66	0,13	0,016
		Откл. от расч. состава	0	-0,19	-0,06	-0,11	0	0	+0,01	0	+0,001

Также высокая стабильность химического состава показана на сплаве ВЖМ12. На рисунке 4 а видно, что среднее отклонение легирующих элементов от расчетного состава не превышает 0,1 % масс. как в сплаве ВЖМ12 производства ВИАМ, так и в сплаве-аналоге АМ-1 производства HOWMET LTD. При этом повышенные значения в сплаве ВЖМ12 получены только по танталу (0,09 %), тогда как в сплаве АМ-1 – по вольфраму (0,10 %), хром (0,08 %) и кобальту (0,08 %) соответственно.

На рисунке 4 б показаны области с точками – это отклонения легирующих элементов от расчетного состава на первых 7 серийных плавках массой 1000 кг сплава ВЖЛ125 в сравнении с допустимыми отклонениями по ТУ. Отчётливо видно, что области отклонений от расчетного состава значительно уже, чем и так узкие допустимые интервалы легирования данного сплава.

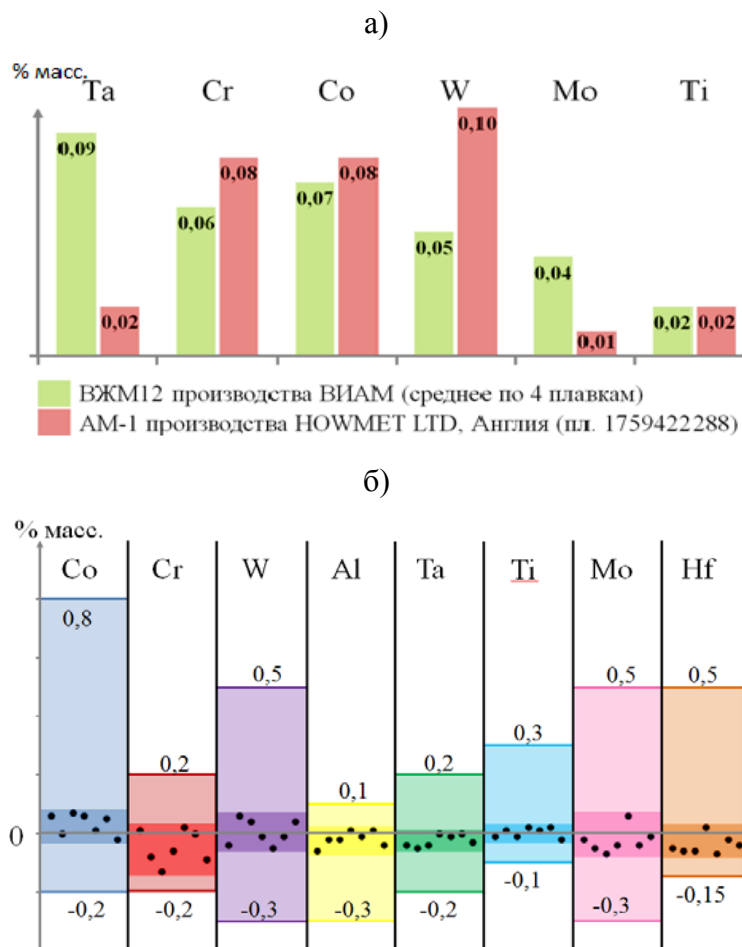


Рис. 4 – Отклонение легирующих элементов от расчетного состава в сплавах ВЖМ12 и AM1 (а) и стабильность химического состава сплава ВЖЛ125 при выплавке в тигле ёмкостью 1000 кг (б)

Проведенный анализ остаточных содержаний вредных примесей и газов в сплаве ВЖМ200 производства ВИАМ и сплавах-аналогах MARM200+Hf производителя американской фирмы Cannon-Muskegon corp. и DS200 Hf производства английской фирмы HOWMET LTD показал, что чистота металла отечественного производства не уступает металлу ведущих зарубежных производителей (таблица 8).

Содержание примесей и газов в сплаве ВЖМ200 и зарубежных сплавах-аналогах DS200 Hf и MAR M200+Hf

Сплав	Место выплавки сплава	Место проведения анализа	Кол-во плавков, шт.	Содержание примесей, ppm													
				Fe	Mn	Si	Cu	P	S	Ag	Se	Pb	Bi	Te	Tl	O	N
ВЖМ200	ВИАМ (Россия)		4	90	2	40	≤	3	1	<0,9	<0,7	<0,1	<0,1	<0,2	<0,1	6	3
				130	9	60	5	8									8
MAR M200Hf	Cannon Muskegon Corporation (США)	ВИАМ (Россия)	1	140	1	42	2	5	6	<0,4	<0,2	<0,05	0,1	<0,1	<5	13	3
DS200 Hf	HOWMET LTD (Великобритания)		6	100 – 1400	<100	<200	<100	<20	<10	<1	<1	<1	<0,1	<0,5	<0,2	–	–
Спецификации фирм Cannon Muskegon Corporation и HOWMET LTD, не более				2500	2000	2000	1000	150	100	5	5	5	0,5	0,5	0,5	–	–

Уровень остаточных вредных примесей в сплаве ВЖМ12, выплавленном на установках с тиглями ёмкостью 350 и 1000 кг и в зарубежном сплаве-аналоге AM1 производства фирмы HOWMET (Англия) находятся в одном порядке. При этом, если отечественный металл чище по железу, меди, марганцу, олову, то металл производства английской фирмы – по кислороду, азоту, сере (Рисунок 5).

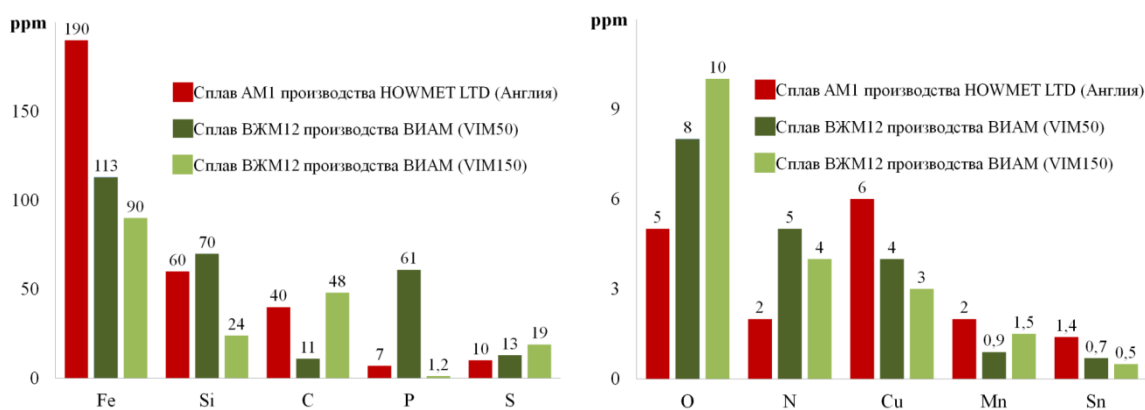


Рис. 5 – Содержание вредных примесей и газов в сплаве ВЖМ12 производства ВИАМ и его зарубежном сплаве-аналоге AM-1 производства HOWMET LTD (Англия)

Проведенный сравнительный анализ суммарного содержания вредных примесей (в соответствии с техническим условием) сплава ВЖЛ125 производства ВИАМ и зарубежного сплава-аналога Rene125 производителя

Cannon Muskegon corp. (США) также показывает, что по чистоте металл производства ВИАМ не уступает зарубежному производителю. На рисунке 6 видно, что в сплаве ВЖЛ125, выплавленного на установке ёмкостью тигля 350 кг суммарное содержание вредных примесей составляет 217 ppm, на установке ёмкостью тигля 1000 кг – 386 ppm, т.е. в среднем 330 ppm, тогда как в сплаве Rene125 – 493 ppm при проведении анализа в Cannon Muskegon corp. и 337 ppm – в ВИАМ.

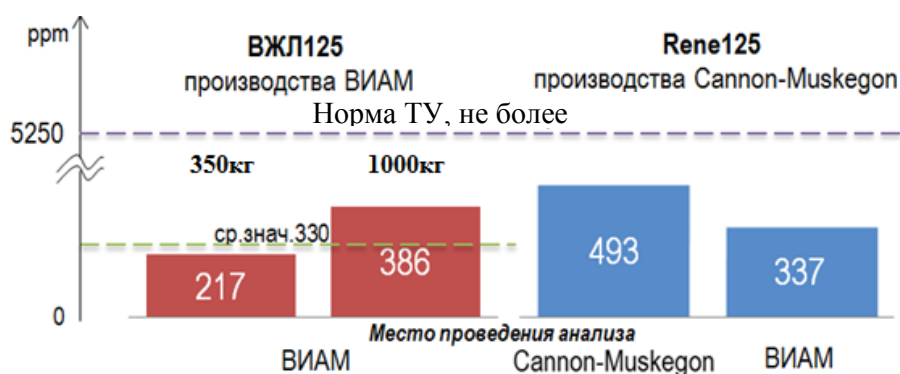


Рис. 6 – Суммарное содержание вредных примесей в сплаве ВЖЛ125 производства ВИАМ и его зарубежном сплаве-аналоге Rene125 производства Cannon-Muskegon corp. (США)

При сравнении содержаний примеси серы, газов кислорода и азота в сплаве ВЖЛ220 производства ВИАМ и в сплаве Rene220 производства Ross & Catherall (Англия) и Cannon-Muskegon corp. (США) видно, что металл отечественного производства по качеству выше, чем металл английского производства и не уступает металлу производства США (рисунок 7).



Рис. 7 – Содержание примесей серы, кислорода и азота в сплаве ВЖЛ220 производства ВИАМ и его зарубежном сплаве-аналоге Rene220 производства Cannon-Muskegon corp. (США)

Металлографическими исследованиями, выполненными по специально разработанной методике на базе зарубежного стандарта ASTM, подтверждено, что чистота по неметаллическим включениям сплавов производства ВИАМ не уступает сплавам зарубежных производителей: итоговый балл загрязнений нитридами, шлаковыми глобулями и пленами равен 0, т.е. неметаллических включений не обнаружено.

Стабильность химических составов, низкий уровень вредных примесей, газов и неметаллических включений позволили обеспечить в металле серийной поставки стабильно высокий уровень кратковременных механических характеристик и жаропрочности.

В серийном металле сплава ВЖЛ125 получены стабильно высокие значения времени до разрушения и пластичности при испытании на длительную прочность при температурах 870 и 950 °С в соответствии с требованиями ТУ (рисунок 8 а). Уровень кратковременных механических свойств (пределы прочности и текучести, относительное удлинение) при температуре 650 °С сплава ВЖЛ125 серийной выплавки в установке ёмкостью тигля 1000кг (10 плавов) полностью соответствует требованиям ТУ (рисунок 8 б).

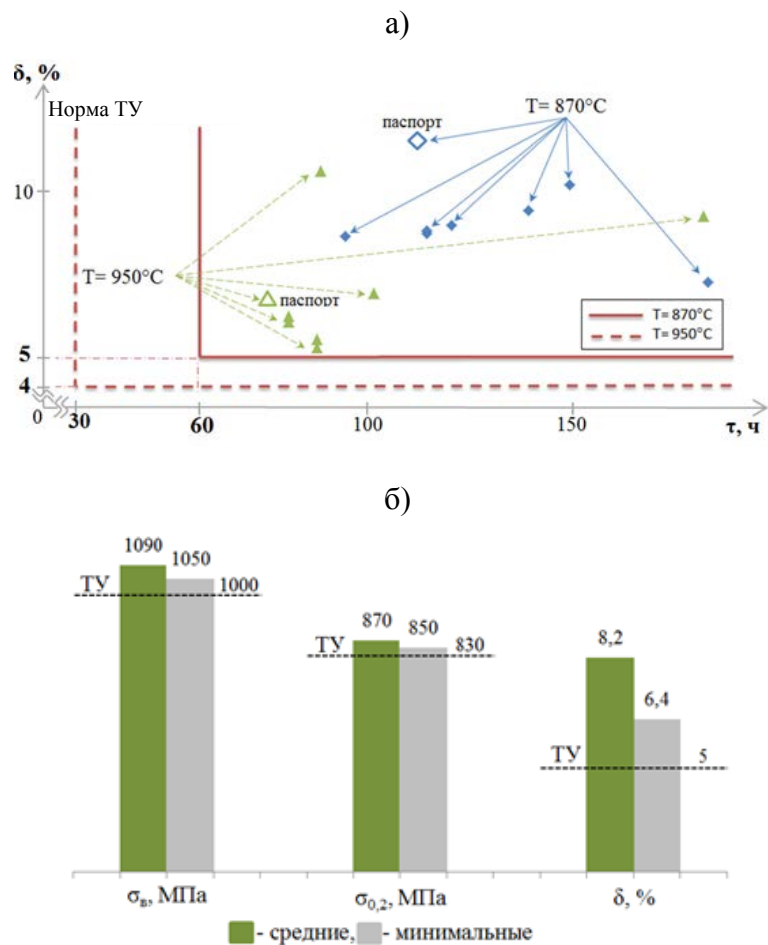


Рис. 8 – Жаропрочность сплава ВЖЛ125 при $T = 870$ и 950 °С (а) и уровень механических свойств сплава ВЖЛ125 при $T = 650$ °С (10 плавов, 1000 кг) (б)

При испытании на длительную прочность сплава ВЖМ12 серийной поставки в соответствии с ТУ при температурах 850 °С и 1050 °С получены стабильно высокие значения средних времени до разрушения как на установке с тиглем ёмкостью 350 кг, так и на установке с тиглем ёмкостью 1000 кг, испытанных, как в нашем институте, так и в условиях моторостроительного завода ПАО «ОДК-Сатурн» (рисунок 9 а). При этом полученные значения долговечности на серийном металле практически соответствуют значениям металла опытно-промышленных партий, испытанных в рамках проведения паспортизации. Уровень кратковременных механических свойств (пределы прочности и текучести, относительное удлинение) при температуре 650 °С сплава ВМ12 серийной выплавки

(3 плавки в установках емкостью тиглей 350 и 1000 кг) также полностью соответствует требованиям ТУ (рисунок 9 б).

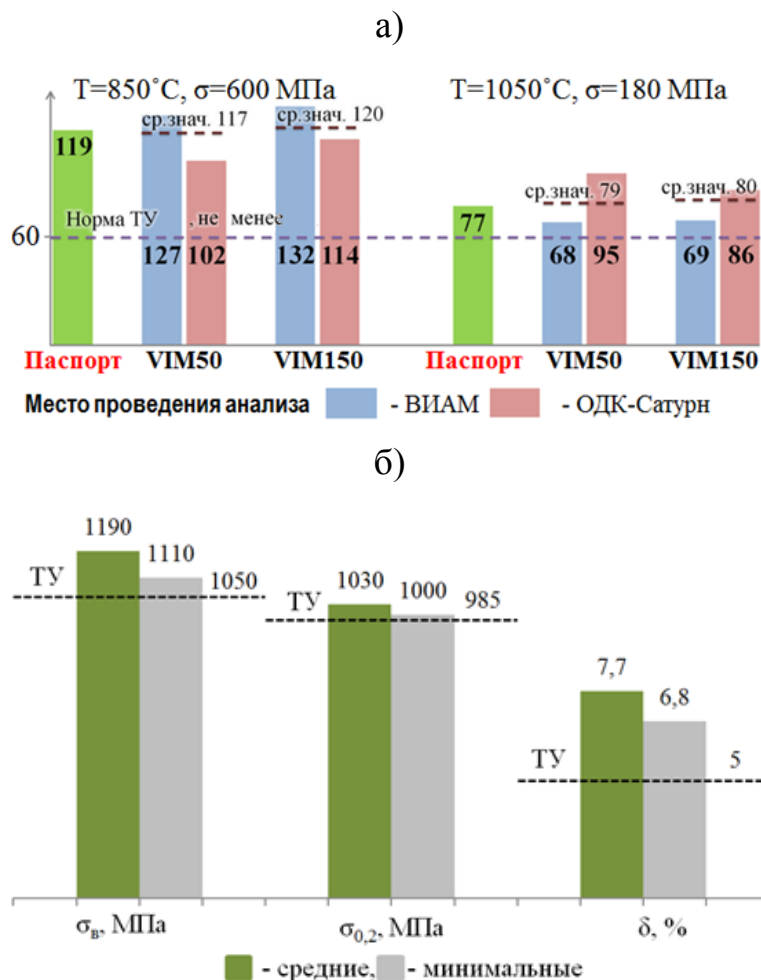


Рис. 9 – Жаропрочность сплава ВЖМ12 серийной поставки при $T = 850$ и 1050 °С (а) и уровень механических свойств сплава ВЖМ12 при $T = 650$ °С (3 плавки, 1000 кг и 350 кг) (б)

Уровень механических свойств сплавов ВЖЛ220 и ВЖЛ718 серийной выплавки (5 плавки на установке ёмкостью тигля 1000кг сплава ВЖЛ220 и 7 плавки на установке ёмкостью тигля 350 кг) также полностью соответствуют требованиям ТУ как по кратковременным характеристикам при комнатной температуре – это пределы прочности и текучести, относительные удлинения и сужения, так и по жаропрочности при повышенных температурах (рисунки 10, 11). Необходимо обратить внимание, что получен значительный запас по долговечности при испытании на длительную прочность сплавов ВЖЛ220 и

ВЖЛ718 при температурах 750 и 650 °С соответственно: по сплаву ВЖЛ220 из 5 плавков минимальное значение получено 180 ч при норме не менее 100 ч, а на сплаве ВЖЛ718 только на одной получено 28 ч, а остальные по истечении 30 ч сняты до разрушения, при норме 23 ч.

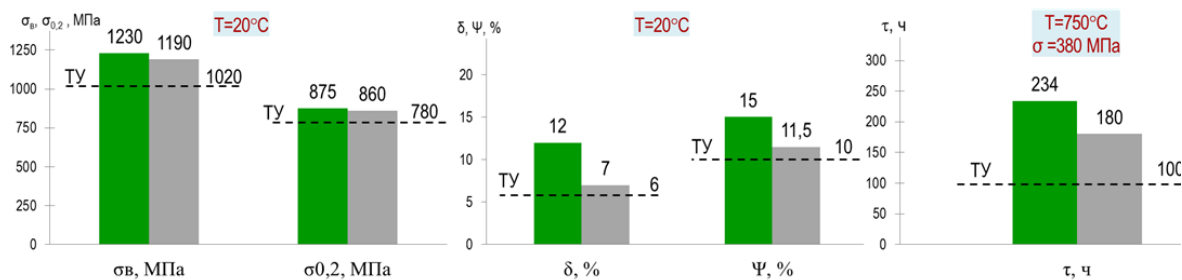


Рис. 10 – Уровень механические свойства сплава ВЖЛ220 производства ВИАМ (5 плавков, 1000 кг). Слева – средние значения, справа – минимальные

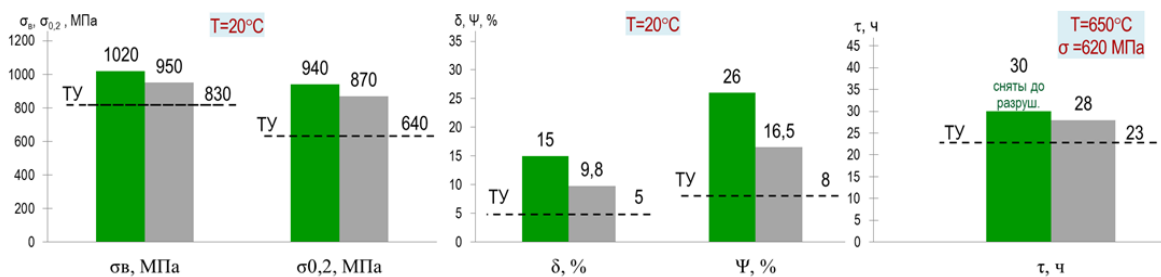


Рис. 11 – Уровень механические свойства сплава ВЖЛ718 производства ВИАМ (7 плавков, 350 кг). Слева – средние значения, справа - минимальные

При сравнении кратковременных механических свойств при комнатной температуре сплавов ВЖМ200 производства ВИАМ и DS200 Hf производителя фирмы HOWMET LTD видно, что минимальные и средние значения пределов прочности и текучести сплава ВЖМ200 поставки ВИАМ превосходят металл зарубежного производителя (таблица 9).

Механические свойства литейного жаропрочного никелевого сплава ВЖМ200 в сравнении со сплавом DS200 Hf

Сплав	Место выплавки сплава	Место отливки и ТО заготовок	Место проведения испытаний	Испытания на кратковременное растяжение при T = 20 °С				Испытания на ползучесть при T = 980 °С, $\sigma = 220$ МПа	
				Кол-во испытанных образцов	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Кол-во испытанных образцов	среднее время до разрушения, т, ч
ВЖМ200	ВИАМ	ВИАМ		5	1120	970	11,5	6	102
					1340	1020	14,5		119
					1210	980	11		138
					1180	980	10,5		83
					1280	1000	15		137
									115
				сред.	1230	990	12,5	сред.	116
		ПАО «ОДК-Сатурн»		8	1105	966	8	4	105
					1085	981	7,4		
					1296	978	9,2		110
					1234	991	9,6		135
					1234	976	12,5		100
					1158	951	11		
					1110	909	18		
					1619	1250	8		
				сред.	1230	1000	10,5	сред.	113
DS200 Hf	HOWMET LTD	ПАО «ОДК-Сатурн»		12	1139	954	10,6	9	103
					1139	954	10,3		
					1066	921	10,8		
					1042	935	16,41		
					1115	946	21,0		
					1230	953	14,5		
					1172	972	11,8		
					1234	979	12,1		
					1157	956	11,8		
					1172	956	9,8		
	1111	950	10,6		121				
	1053	923	16,3		102				
			сред	1135	950	13	сред	110	
		ПАО «ОДК-Сатурн»	ВИАМ	1	1000	930	8,4	1	84
		ТТ на сплав DS200 Hf		сред.	1125	870	12	-	-
				мин.	1015	770	5	-	-
		ТЗ, не менее			1030	890	7,0	-	32

Долговечность при температуре 980 °С и нагрузки 220 МПа сплава ВЖМ200 поставки ВИАМ также не уступает зарубежному сплаву-аналогу DS200 Hf производителя английской фирмы HOWMET LTD.

Необходимо отметить, что испытания были проведены как в условиях ВИАМ, так и в условиях ПАО «ОДК-Сатурн», причем средний уровень механических свойств сплава ВЖМ200 на обоих предприятиях практически

соответствует. Это показывает высокую структурно-фазовую стабильность сплава и стабильность технологии его производства.

Новые импортозамещающие литейные жаропрочные никелевые сплавы производства ВИАМ фазово-структурно стабильные при длительной эксплуатации, что подтверждено исследованиями микроструктуры рабочей части образцов после испытаний на длительную прочность сплавов ВЖМ12, ВЖМ200 и ВЖЛ125 при температурах 900, 1000 и 1100 °С на базах 1000 и 2000 ч (рисунок 12).

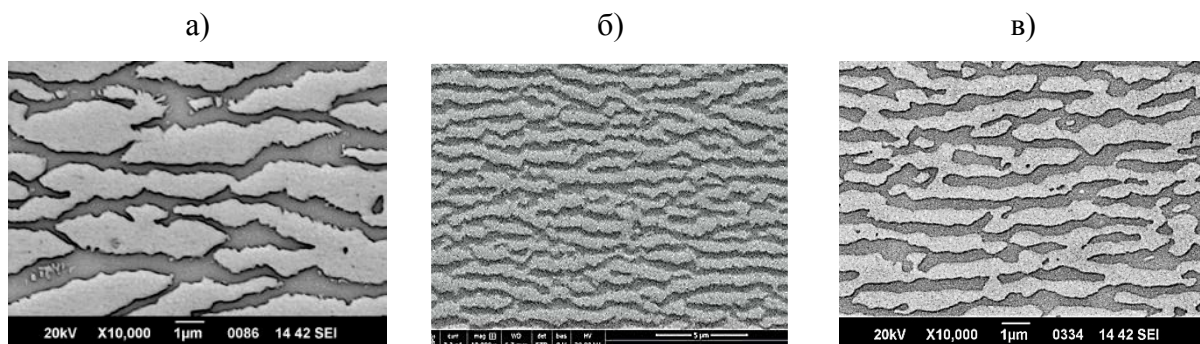


Рис. 12 – Рафт-структура сплавов в оси дендритов первого порядка после испытаний на длительную прочность: а) сплава ВЖМ12 при $T=1100$ °С и $\sigma=85$ МПа ($\tau=2096$ ч), $\times 10\,000$; б) сплава ВЖМ200 при $T=900$ °С и $\sigma=275$ МПа ($\tau=980$ ч), $\times 10\,000$; в) сплава ВЖЛ125 при $T=900$ °С и $\sigma=240$ МПа ($\tau=996$ ч), $\times 10\,000$

Из рисунка 12 видно, что как в монокристаллическом сплаве ВЖМ12, так и в поликристаллических сплавах ВЖМ200 с направленной столбчатой структурой и ВЖЛ125 с равноосной структурой дополнительных топологически плотноупакованных фаз не обнаружено.

В 2020–2021 гг. серийно изготовлено 24 тонны сплавов ВЖМ12, ВЖМ200, ВЖЛ125, ВЖЛ220 и ВЖЛ718 для проведения опытных работ по литью деталей и проведению специальной квалификации в условиях ПАО «ОДК-Сатурн» – Головного разработчика перспективного двигателя ПД-8.

В настоящее время сплавы освоены данным предприятием и до конца 2022г планируется завершить работы по специальной квалификации

разработанных материалов и изготовлению деталей из данных сплавов, сборке и испытаниям опытных двигателей.

Выводы

1. Разработаны импортозамещающие литейные жаропрочные никелевые сплавы для применения в двигателе ПД-8;

2. Сплавы структурно-стабильны и обладают преимуществами по механическим свойствам, длительной прочности, мало- и многоциклового усталости над зарубежными сплавами-аналогами и отечественными сплавами аналогичного назначения;

3. Разработана технология производства вышеуказанных сплавов, включающая доведение до оптимального химсостава сплавов за счет проведения экспресс-анализа во время плавки, комплексное рафинирование расплава от вредных примесей, газов и неметаллических включений за счет высокотемпературной обработки расплава, рафинирования и микролегирования щелочноземельными и редкоземельными металлами, обеспечивающая узкие интервалы легирования по основным элементам в пределах $\pm 0,15$ % каждого, ультранизкие содержания вредных примесей и газов. Технология производства сплавов защищены Патентами РФ;

4. Качество сплавов производства ВИАМ по стабильности химического состава, уровню примесей, газов, неметаллических включений и механических свойств не уступает зарубежным сплавам-аналогам ведущих мировых производителей – фирм Cannon Muskegon Corporation (США), HOWMET LTD и Ross & Catherall (Великобритания);

5. Изготовлено и поставлено 24 т вышеуказанных сплавов для проведения спецквалификации и литья деталей для сборки опытных двигателей ПД-8 в условиях ПАО «ОДК-Сатурн».

Список литературы

1. Мин П.Г., Вадеев В.Е., Крамер В.В. Разработка нового жаропрочного никелевого сплава ВЖМ200 и технологии его производства для литья методом направленной кристаллизации рабочих лопаток перспективных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). С. 11–18. DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-11-18.
2. Жаропрочный литейный сплав на основе никеля и изделие, выполненное из него: пат. 2740929 Рос. Федерация. № 2020114551; заявл. 20.04.2020; опубл. 21.01.2021.
3. Мин П.Г., Вадеев В.Е. Разработка и внедрение в серийное производство нового жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ125 для лопаток перспективных авиационных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. (в печати).
4. Жаропрочный литейный сплав на основе никеля и изделие, выполненное из него: пат. 2655483 Рос. Федерация. № 2017120799; заявл. 14.06.2018; опубл. 28.05.2018.
5. Мин П.Г., Сидоров В.В., Вадеев В.Е., Крамер В.В. Разработка коррозионностойких жаропрочных никелевых сплавов и технологии их производства с целью импортозамещения сплавов серии INCONEL// *Электрические станции*. 2020. № 2. С.8–15.
6. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
7. Способ производства жаропрочных сплавов на основе никеля (варианты): пат. 2682266 Рос. Федерация. № 2017145655; заявл. 25.12.2017; опубл. 18.03.2019.
8. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г., Пучков Ю.А. Влияние поверхностно-активных примесей и добавки лантана на структуру и свойства

монокристаллического жаропрочного никелевого сплава ЖС36 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. № 4 (52). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения 20.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-2-2.

9. Мин П.Г., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Вадеев В.Е. Рафинирование монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов от примесей серы и кремния и нейтрализация вредного влияния фосфора // Труды ВИАМ. 2017. № 4 (52). Ст. 04 (дата обращения: 20.06.2022). URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-4-4.

10. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.

11. Сидоров В.В., Мин П.Г., Каблов Д.Е. Десульфурация монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов при плавке в вакууме // Metallurg. 2017. № 5. С. 57–62.

12. Сидоров В.В., Мин П.Г., Бурцев В.Т., Каблов Д.Е., Вадеев В.Е. Компьютерное моделирование и экспериментальное исследование реакций рафинирования в вакууме сложнолегированных ренийсодержащих никелевых расплавов от примесей серы и кремния // Вестник РФФИ. 2015. № 1 (85). С. 32–36.

13. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г., Вадеев В.Е. Влияние примесей и лантана на эксплуатационные свойства сплава ЖС36-ВИ // Metallurgiya mashinostroeniya. 2015. № 6. С.19–23.

14. Мин П.Г., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Вадеев В.Е. Исследование серы и фосфора в литейных жаропрочных никелевых сплавах и разработка эффективных способов их рафинирования // Технология металлов. 2015. № 12. С. 2–9.

15. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Мин П.Г., Фоломейкин Ю.И. Исследование процессов рафинирования в вакууме сложнолегированных никелевых расплавов от примеси серы. // Металлы. 2015. №6. С. 37–43.

16. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Мин П.Г., Фоломейкин Ю.И. Влияние фосфора и кремния на структуру и свойства высокожаропрочных литейных сплавов и разработка эффективных методов устранения их отрицательного влияния // МиТОМ. 2015. № 6 (720). С. 55–59.

17. Сидоров В.В., Мин П.Г., Фоломейкин Ю.И., Вадеев В.Е. Влияние скорости фильтрации сложнолегированного никелевого расплава через пенокерамический фильтр на содержание примеси серы в металле // Электрометаллургия. 2015. № 5. С. 12–15.

18. Мин П.Г., Горюнов А.В., Вадеев В.Е. Современные жаропрочные никелевые сплавы и эффективные ресурсосберегающие технологии их изготовления // Технология металлов. 2014. № 8. С. 12–23.

19. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Мин П.Г., Фоломейкин Ю.И., Тимофеева О.Б., Филонова Е.В., Исходжанова И.В. Влияние примесей на структуру и свойства высокожаропрочных литейных сплавов и разработка эффективных методов устранения их отрицательного влияния // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2014. № 2. Ст. 03. URL: <http://www.materialsnews.ru>.

20. Сидоров В.В., Мин П.Г. Рафинирование сложнолегированного никелевого расплава от примеси серы при плавке в вакуумной индукционной печи. Часть 1 // Электрометаллургия. 2014. № 3. С. 18–23.

21. Сидоров В.В., Мин П.Г. Рафинирование сложнолегированного никелевого расплава от примеси серы при плавке в вакуумной индукционной печи (часть 2) // Электрометаллургия. 2014. № 5. С. 26–30.

22. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г. Влияние примеси азота на структуру монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ и

разработка эффективных способов его рафинирования // Авиационные материалы и технологии, 2012. № 2. С. 32–36.

23. Способ изготовления лигатур в вакуумной дуговой печи с нерасходуемым электродом: пат. 2734220 Рос. Федерация. № 2020108525; заявл. 27.02.2020; опубл. 13.10.2020.

УДК 620.186

**ДЕГРАДАЦИЯ СИНТЕЗИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА
ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОБОРОТНЫХ
ПОРОШКОВ В ПРОЦЕССЕ СЛС. ЧАСТЬ 1: ПОРИСТОСТЬ
И КРАТКОВРЕМЕННАЯ ПРОЧНОСТЬ ПРИ НОРМАЛЬНОЙ
ТЕМПЕРАТУРЕ**

А.Г. Евгенов¹, к.т.н.; С.В. Шуртаков¹;
С.М. Прагер¹; А.А. Сборщиков¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)

Аннотация

В данном исследовании с использованием специально разработанного образца-интенсификатора загрязнения были выполнены три старта процесса селективного лазерного сплавления с использованием одного и того же порошка. Синтезированный металл трех стартов в термообработанном состоянии подвергся исследованиям и испытаниям на содержание микропористости, содержание кислорода и азота, кратковременную прочность при комнатной и рабочей температурах, длительную прочность и фрактографии после этих испытаний.

Ключевые слова:

селективное лазерное сплавление, рециклинг, окисленные гранулы, ЖНС

Annotation

In this study, using a specially developed contamination intensifier sample, three starts of the selective laser fusion process were performed using the same powder. The synthesized metal of three starts in the heat-treated state was subjected to research and testing for microporosity content, oxygen and nitrogen content, short-term strength at room and operating temperatures, long-term strength and fractography after these tests.

Keywords:

selective laser melting, recycling, oxidized granule, nickel-based superalloys

Реферат

В данной работе представлены результаты комплексного исследования изменения механических свойств, содержания кислорода и азота, объемной доли пор в металле, синтезированном методом СЛС по специально разработанной методике интенсивного загрязнения порошка окисленными гранулами.

Деградация синтезированного материала проявляется как за счет перекрестного загрязнения, связанного с попаданием в зону построения окисленных вторичных частиц (выбросов) и металлического конденсата, так и за счет цикличности использования оборотного порошка, т.е. присутствия в массе порошка окисленных частиц рабочего диапазона размеров от предыдущих стартов.

Установлено, что при высокой плотности заполнения платформы построения перекрестное загрязнение практически не влияет на пористость синтезированного металла при первом старте. При работе на оборотном порошке пористость образцов увеличивается в 6 для второго старта. Среднее содержание кислорода в оборотном порошке после первого старта увеличивается в среднем на 20–30 % отн., а при последующих двух стартах – почти втрое. Содержание азота в оборотном порошке практически не

меняется – увеличение составляет 0,05 % отн. При этом явной зависимости от зональности расположения образцов на платформе построения в части загрязнения окисленными выбросами не установлено. Испытания на кратковременную прочность при нормальной температуре показывают исключительно высокую однородность значений для первого старта при постепенном увеличении разброса и снижении средних значений по пластичности для двух последующих стартов. При максимальной рабочей температуре 1000 °С значимое снижение прочности и пластичности показано уже после второго старта, а далее характеристики изменяются мало. Длительная прочность образцов второго и третьего старта, вопреки ожиданиям, несколько увеличивается, что можно связать с дополнительным торможением дислокаций микронными и субмикронными частицами оксидов. Жаростойкость синтезированного сплава ВЖ159 мало зависит от цикличности использования оборотного порошка.

Введение

Технология селективного лазерного сплавления (СЛС) является наиболее освоенной аддитивной технологией с использованием металлических материалов. При серийном производстве экономически наиболее выгодна максимально плотная расстановка деталей на платформе построения, что связано с высокой стоимостью исходного порошка (до 46 % стоимости конечного изделия [1]) и необходимостью равномерного заполнения им объема шахты построения на высоту наибольшей детали. По данным [2] в процессе СЛС используется всего 3–5 % от общей массы нанесенного материала. Соответственно, неиспользованный (оборотный) порошок целесообразно вовлекать в последующее производство. Однако, в соответствии с методиками NASA [3] и Honeywell [2], повторное применение оборотных порошков (ОП), в частности на основе алюминия и титана, не

разрешается. Не существует стандартизованных методик повторного применения ОП [2].

Образование факела выбросов является неизбежной особенностью процесса СЛС [4], это явление объясняется действием динамических закономерностей течения расплава [5, 6]. Факел состоит из металлического конденсата и частиц выбросов [7, 8].

Интенсивность «разбрызгивания» и само количество брызг увеличивается с повышением энергозатрат [9, 12], в то же время авторы [12, 13] указывают, что увеличение скорости сканирования в большей степени влияет на увеличение количества брызг, чем увеличение энергетики экспонирования.

Значительное окисление поверхности образовавшихся частиц выбросов отмечается для всех исследованных материалов: на поверхности частиц отмечается очаговое окисление преимущественно в виде пятен и пленок неправильной формы [13–16]. Для жаропрочных сплавов состав окислов соответствует стехиометрическим Al_2O_3 и TiO_2 [13]. Для сталей в поверхностном слое частиц выбросов отмечается резкое увеличение содержания кислорода, кремния и углерода [9, 11], марганца и кремния [17], а для сплавов на алюминиевой основе – увеличение толщины окислов Al_2O_3 . Для ОП сплава IN718 отмечается изменение химического состава по основным легирующим элементам, имеющим высокое сродство к кислороду, а именно некоторое снижение содержания Al, Ti и Nb [18]. Помимо очагового окисления [18, 19], на поверхностях образующихся капель выбросов осаждается металлический конденсат. Например, в источнике [20] для материала In718 показано, что испарение металла во время синтеза приводит к образованию кластеров наночастиц, состав которых указывает на преимущественное испарение хрома, что, очевидно, связано с его высоким (около 18 %) содержанием в сплаве. Этот тезис косвенно подтверждается нашим исследованием [21], в котором оксиды хрома были обнаружены по

границам зерен образцов, синтезированных из высокохромистого сплава ВЖ159 с высокой плотностью загрузки платформы построения, что привело к значительному снижению прочностных и пластических характеристик при максимальной рабочей температуре сплава.

Окисление вызывается остаточными примесями кислорода в инертной среде азота или аргона в рабочей среде камеры построения. Даже предварительное вакуумирование не может считаться панацеей [22, 23]

Влияние перекрестного загрязнения и цикличности использования ОП на механические свойства синтезированных образцов исследовали ряд авторов. В части работ [24, 2] не отмечено отрицательного влияния ни на структуру, ни на механические свойства, в другой части получен противоположный результат [11, 14, 25]. причиной противоречивых результатов авторов, на наш взгляд, является несовершенство методики исследования, а именно, выбор количества, геометрии и расположения образцов на платформе построения, применение ограниченного набора испытаний (как правило, только растяжение при нормальной температуре, измерение шероховатости поверхности), что не полностью характеризует изменения свойств материала, изготовленного из ОП.

С учетом мирового опыта актуальным остается всестороннее исследование синтезированного материала, изготовленного в условиях серийного производства из ОП с высокой загрузкой платформы построения. Для такого исследования необходима разработка специальных образцов, имитирующих экспонирование сложных профилей и поверхностей.

В этом исследовании была проведена попытка установить зависимости деградации синтезированного материала от положения экспонируемых элементов на платформе построения на примере специально разработанных образцов при синтезе жаропрочного жаростойкого материала ВЖ159-ПС. Описана методика проведения эксперимента, обеспечивающая полное использование ОП в каждом последующем цикле синтеза и идентичность

условий загрязнения за счет применения образцов постоянного сечения, что позволяет с высокой достоверностью оценить зональность распределения загрязнения ОП и синтезированного материала в зависимости от положения на платформе построения. Приведены данные по зональности и изменению пористости, кратковременной прочности синтезированных образцов при нормальной температуре, а также данные по содержанию газовых примесей в порошках и синтезированном металле. Проведена оценка кратковременной, длительной прочности при рабочих температурах, а также исследованию микроструктурных особенностей синтезированного из ОП материала.

Материалы и методы

Для исследования выбран жаропрочный жаростойкий никелевый сплав ВЖ159 (подробнее – в [26, 27]), химический состав которого 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.

Таблица 1

Химический состав жаропрочных сплавов ЭП648 и ВЖ159 [26, 27])

Сплав	Ni	Cr	Al	Nb	Mo	C
ВЖ159	Основа	25,0-28,0	1,25-1,55	2,5-3,5	7,0-8,0	0,05-0,09

Для оценки влияния перекрестного загрязнения и деградации структуры синтезированного был разработан специальный образец для одновременной реализации всех составляющих режима экспонирования за исключением режима поддерживающих структур (рис. 1, а, б). Контейнерный образец с развитой поверхностью стенок разработан из расчета постоянной площади и геометрии сплавляемого сечения, чем обеспечиваются идентичные условия сплавления для каждого последующего слоя на всей высоте работы. Внешние стенки образца экспонируются только

по режиму вертикального контура, внутренние наклонные стенки обеспечивают для каждого слоя имитацию экспонирования поверхностных элементов по режимам верхней и нижней поверхности с соответствующими контурами.

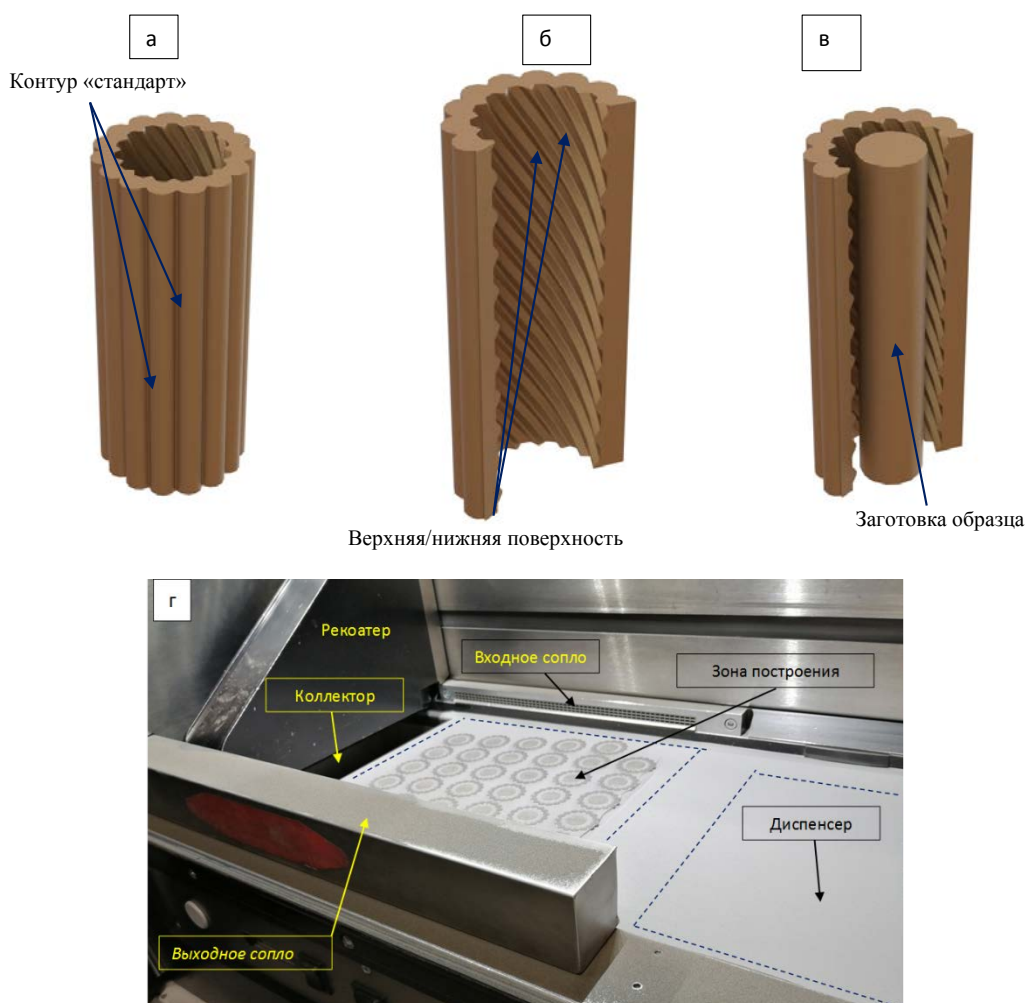


Рис. 1 – Рендеры контейнерного образца (а, б), заготовки для испытания механических свойств (в), камера построения после окончания процесса СЛС

Для оценки влияния загрязнения на механические свойства по оси контейнерного образца помещали примитивную 3D-модель цилиндрической заготовки $\varnothing 16\text{мм}$ (рис. 1, в). Порядок соответствовал порядковым номерам на схеме (рис. 2, а).

Массу порошка на три старта рассчитывали таким образом, чтобы на третий старт ОП было достаточно для синтеза полноценной заготовки

образца для механических испытаний с учетом невозвратных потерь на перепросев и объем синтезированного металла. Процесс синтеза проводили по стандартному режиму для сплава ВЖ159-ПС до полного исчерпания порошкового материала в диспенсере в каждом из стартов.

По завершении работы отбирали усредненную пробу ОП (вместе с порошком, сброшенным из зоны построения в коллектор) из пространства между контурными образцами. Оставшийся в полости контурных образцов порошок извлекали отдельно для каждого образца. После усреднения на пробах определяли содержания газовых примесей для определения зональности по загрязнению ОП. Для определения изменения содержания газовых примесей в зависимости от старта заготовки для проведения газового анализа вырезали из образца одного и того же номера (одинакового положения на платформе построения) на одинаковой высоте относительно платформы построения для каждого из трех стартов.

После усреднения ОП просеивали через сито с размером ячейки, соответствующим верхней границе рабочего диапазона (63 мкм) по стандартной методике [28].

Из полученных цилиндрических заготовок изготавливали образцы для определения кратковременной прочности при температурах 20 °С из заготовок №№ 6, 12, 18, 24 и 30 для всех трех стартов (рис. 2, а, б). При температуре 1000 °С для первого старта испытывали все остальные образцы, а для второго и третьего стартов – образцы первого, третьего и шестого рядов в соответствии со схемой (рис. 2, б). Длительную прочность для всех трех стартов определяли на образцах второго ряда (№№ 7–11). Для определения зональности по загрязнению ОП газовыми примесями исследовали пробы для всех образцов первого старта и выборочно, для стартов 2 и 3.

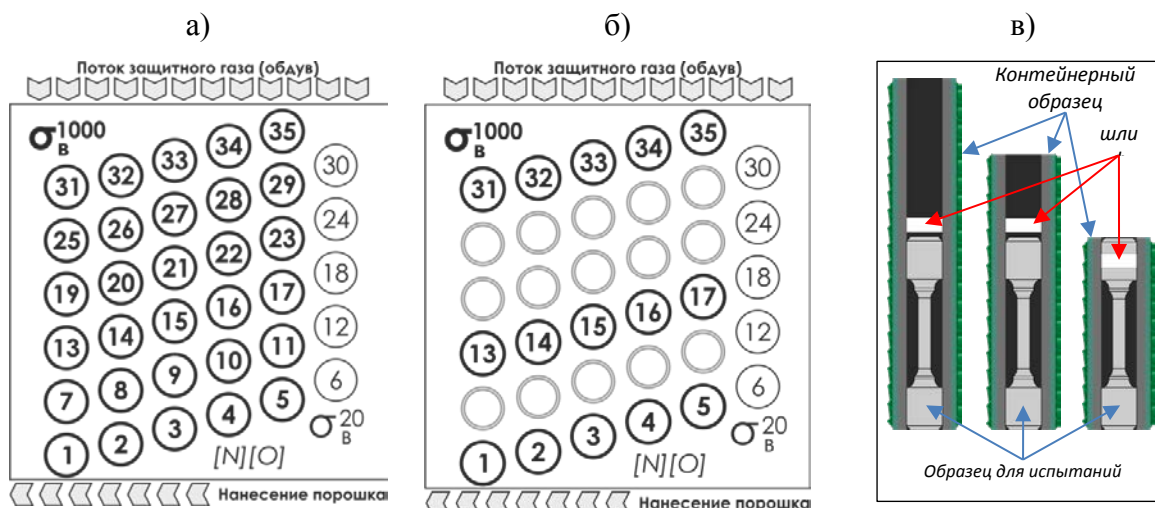


Рис. 2 – Схемы отбора образцов для определения кратковременной прочности при температурах 20 и 1000 °С для первого(а), второго и третьего(б) стартов; схема вырезки шлифов для трех последовательных стартов (в)

Количественный металлографический анализ проводили на отдельно изготовленных шлифах для стартов 1 и 2, вырезанных в соответствии со схемой (рис. 3, в), и шлифах, вырезанных из головки разрушенных образцов для старта 3. Объемную долю пор определяли на всей плоскости шлифа в автоматическом режиме при помощи программного обеспечения SIAMS 800. Максимальный размер пор оценивали через диаметр эквивалентной окружности. Фрактографический анализ [29, 30] проводили методом РЭМ.

Результаты

Данные газового анализа приведены на рис. 3 для трех последовательных стартов. Данные приведены в виде процентного прироста. Содержание газов, соответствующее содержанию в исходном порошке для первого старта указано как 100 %.

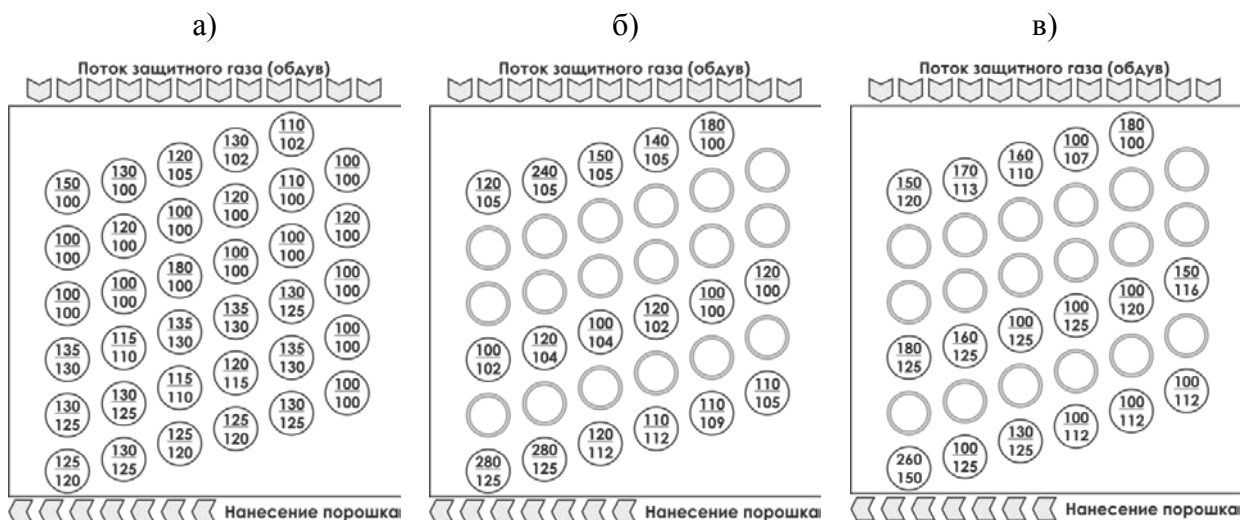


Рис. 3 – Изменение содержания кислорода и азота в образцах непросеянных ОП, отобранных из полостей контейнеров в процентах. Значение «100%» соответствует среднему содержанию в исходном порошке. В числителе приведены значения по кислороду, в знаменателе – по азоту для первого (а), второго (б) и третьего (в) последовательных стартов

Анализ содержания примесей в образцах ОП, отобранных по соответствующим зонам, показывает, что максимальный прирост для первого старта зафиксирован на уровне 80 %. Наименьший прирост содержания кислорода отмечается для правого ряда образцов (6, 12, 18, 24, 30) – стартовой зоны нанесения порошка. На остальной части платформы построения распределение образцов с повышенным уровнем загрязнения не имеет явной локализации. Для большинства образцов отмечается повышение содержания кислорода на 20–30 % относительно исходного уровня. Можно выделить тенденцию к большему загрязнению «нижнего» (образцы №№ 1–6) и «верхнего» (образцы №№ 30–35) рядов. Если в первом случае все представляется логичным, поскольку «нижние» образцы находятся в зоне максимального наноса побочных продуктов потоком системы обдува, то для «верхнего» ряда образцов повышенное загрязнение кислородом можно объяснить дополнительным осыпанием вторичных гранул с горизонтальных поверхностей входного сопла обдува (рис. 2, г), попадающих туда за счет интенсивного вылета вторичных гранул из ванны расплава [31]. По азоту рост содержания отмечается далеко не для всех зон расположения на

платформе построения и не превышает 30%. При этом, повышение содержания азота отмечается только для трех нижних рядов (образцы №№ 1–18), что наиболее вероятно, обусловлено действием системы обдува и соответствует данным, полученным в [4, 32]. Для второго и третьего стартов газовый анализ был проведен выборочно, для трех рядов (образцы №№ 1–6; 13–18; 30–35). Для отдельных зон отмечено почти трехкратное повышение содержания кислорода. При этом для многих образцов, преимущественно расположенных в центральной части плиты, содержание кислорода осталось на исходном уровне. Во многом стохастический характер распределения «загрязненных» зон при использовании ОП, вероятно, связан с частичной сегрегацией окисленных частиц в процессе предварительного рассева и загрузки. Даже визуально в процессе нанесения порошка на платформу построения авторами отмечалась выраженная полосчатость порошкового слоя, и это несмотря на тщательное перемешивание ОП перед загрузкой в установку – даже слабое воздействие вибрации на порошковую массу, содержащую ОП, приводит к выступанию «рыжих» окисленных гранул на поверхности порошкового слоя.

Анализ содержания газов в синтезированном металле (для одинаковых по расположению на платформе построения образцов, (рис. 4) показывает линейный рост содержания кислорода и азота. Для второго старта содержание кислорода увеличивается на 33 %, для третьего – на 66 % отн. По азоту отмечается менее значительный, но стабильный рост содержания (на 0,001% масс.) для каждого следующего старта.

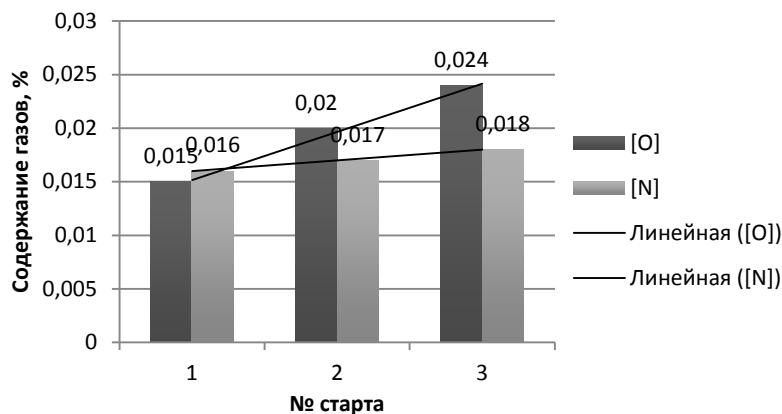


Рис. 4 – Содержание кислорода и азота в синтезированном металле образца №1 для стартов 1, 2 и 3

Определение пористости для образцов первого старта показывают исключительно близкие значения для всех тридцати пяти образцов: объемная доля пор находится в диапазоне 0,020–0,075 % (рис. 5). Анализ распределения значений пористости по зонам расположения образцов не позволяет говорить о тенденциях, связанных с направлением обдува или нанесения порошкового материала. По максимальному размеру пор также нельзя выделить какие-либо области преимущественного загрязнения, а фактический максимальный размер обнаруженных пор ограничивается в основном 70–75 мкм и только на одном образце (№ 34) выявлены поры до 163 мкм.

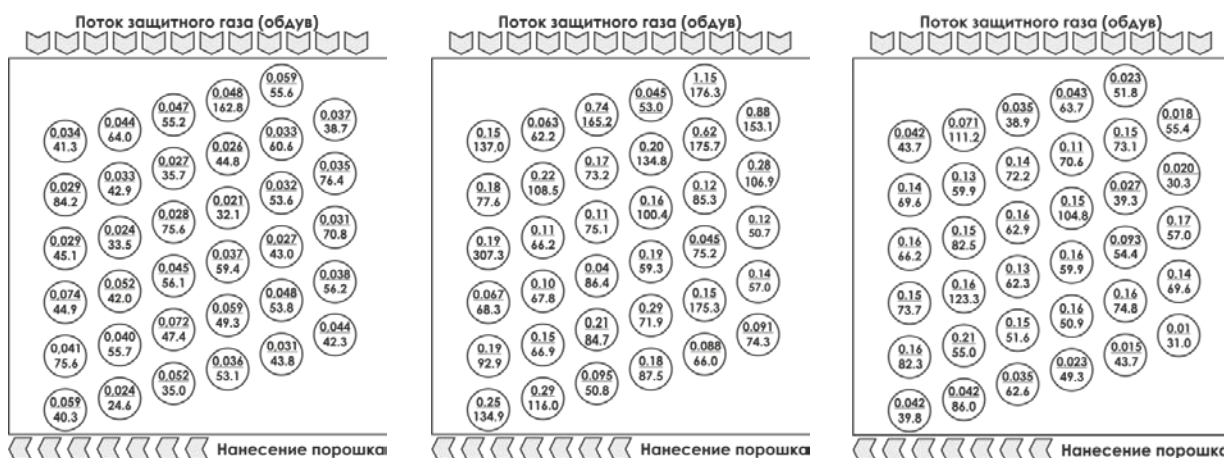


Рис. 5 – Результаты количественного металлографического анализа для стартов 1, 2 и 3 (в числителе указана объемная доля пор (в %), в знаменателе – максимальный размер пор в мкм)

После второго старта для основной массы образцов объемная доля пор увеличивается почти на порядок. На образцах № 30 и 35 (правый верхний угол платформы) пористость составляет около 1 %. Для отдельных образцов отмечается резкое увеличение максимального размера пор: до 130–170 и даже до 307 мкм на образце № 19. Закономерностей в распределении значений объемной доли пор и их максимальных размеров в зависимости от расположения образца на платформе построения выявить сложно. Вероятно, повышенная пористость образцов, расположенных в правом верхнем углу – теоретически самом «чистом» месте на платформе построения – связана с осыпанием вторичных окисленных гранул с поверхности входного сопла при их накоплении. Для остальных образцов выраженной зональности не прослеживается, что подтверждает тезис о первичности импульса «разброса» вторичных гранул [12, 33], а не процессов обдува и сдвигового нанесения порошка лезвием рекоатера. Сравнение усредненных показателей по всем образцам также однозначно показывает значительную деградацию синтезированного материала после второго старта: объемная доля пор увеличивается в шесть раз (с 0,043 до 0,260 %), а максимальный размер обнаруживаемых пор – почти вдвое (с 53,64 до 95,89 мкм). После третьего старта уменьшается разброс значений по объемной доле и максимальному размеру пор. В среднем объемная доля пор вдвое превышает значения первого старта, а средний максимальный размер примерно равен им. Верхний (образцы №№ 31–35) и нижний (образцы №№ 1–6) при этом имеют умеренную пористость до 0,071%. Образцы в центральной части платформы построения (почти все остальные образцы) имеют повышенную пористость в диапазоне 0,15-0,21%. Только для трех образцов (№№ 32, 22, 14) отмечаются поры максимальным размером более 100 мкм. Общее снижение пористости для третьего старта и однородное распределение значений пористости по площади платформы построения с локальными «умеренными» зонами в областях входного и выходного сопел системы обдува требуют

дополнительных исследований. В целом же можно отметить негативное влияние цикличности применения ОП на пористость синтезированного металла.

Испытания на кратковременную прочность при нормальных условиях показывают следующее. Отдельно для правого ряда (образцы № 6, 12, 18, 24, 30) предел текучести (рис. 6, б) материала практически не зависит от положения на платформе относительно направления обдува и от цикличности применения порошка и составляет 700–710 МПа для всех образцов. По пределу прочности (рис. 6, а) для первых двух стартов отмечаются весьма близкие значения с минимальным разбросом: 1120-1130 МПа. Для третьего старта разброс значений увеличивается и составляет 40 МПа (1090–1130 МПа). После первого старта все образцы имеют практически идентичную, весьма высокую пластичность более 25% (рис. 6, в). С каждым последующим стартом разбросы значений пластичности увеличиваются при снижении средних значений по испытанным образцам. Выявить тенденции, связанные с расположением испытанных образцов в части влияния направления обдува (поскольку верхний образец должен быть наименее загрязняемым) в процессе синтеза по результатам испытаний не представляется возможным.

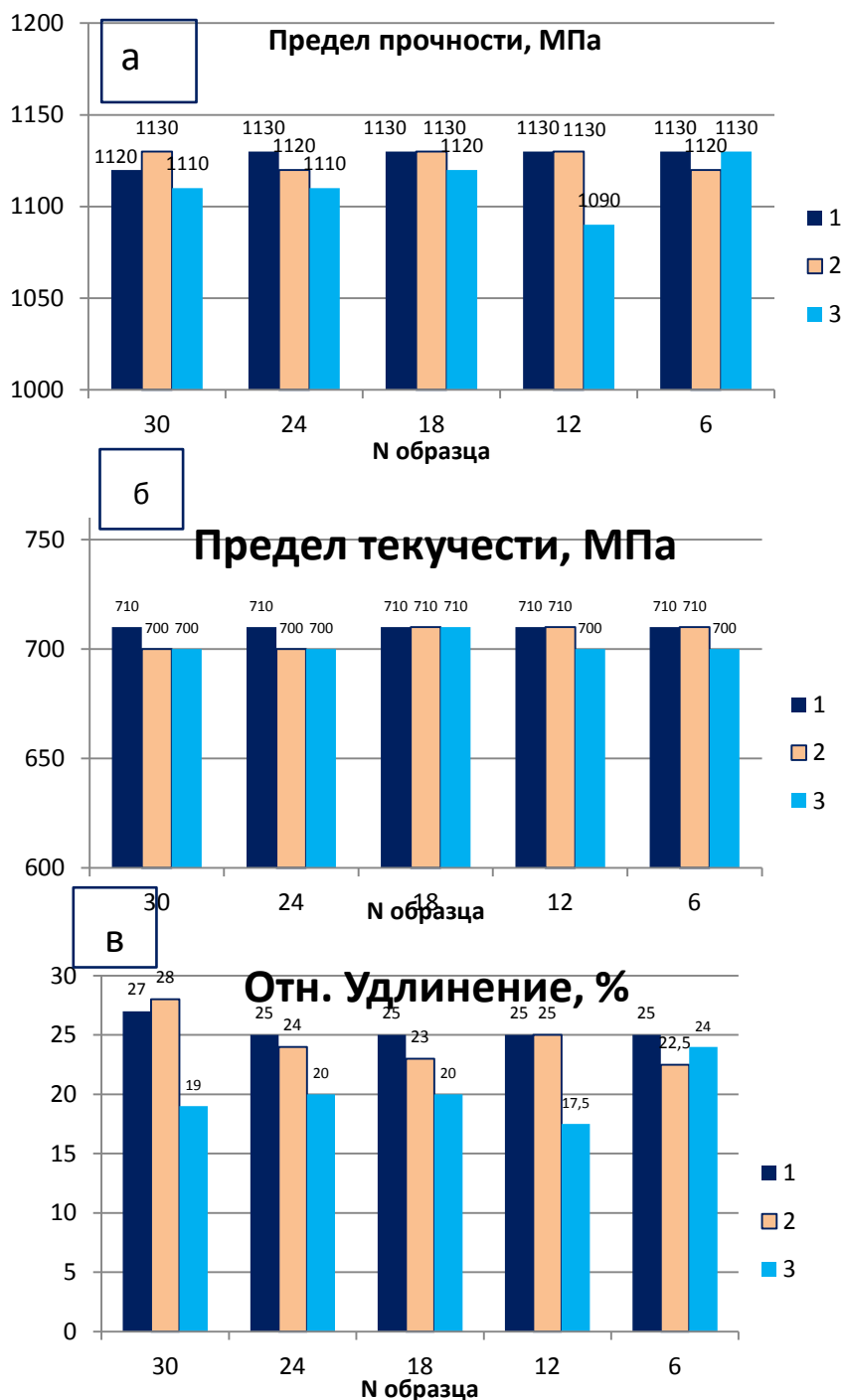


Рис. 6 – Кратковременная прочность образцов правого ряда (30, 24, 18, 12, 6) после трех последовательных стартов: предел прочности (а), предел текучести (б) и относительное удлинение (в)

Анализ данных испытаний образцов четвертого и пятого рядов (образцы № 19–24 и 25–30) для второго и третьего стартов показывают, что предел текучести материала остается на одном уровне для всех трех стартов в пределах 700–710 МПа. Предел прочности также меняется мало для

основной части образцов, составляя 1110–1130 МПа. Средние значения относительного удлинения при этом уменьшаются с 23,7 для второго старта до 19,4 % для третьего старта. Также необходимо отметить выбросы значений по пределу прочности для образца № 19 второго (1070 МПа) и третьего (1050 МПа) стартов с соответствующими выпадами по относительному удлинению (17 и 13,5 % соответственно), хотя говорить о каких-либо закономерностях по двум выпадом преждевременно. В целом, можно подтвердить правильность предположений, высказанных нами в [34]: кратковременная прочность при нормальной температуре не является однозначным критерием деградации структуры синтезированного металла, поскольку выявляемые тенденции снижения значений даже при столь масштабном загрязнении рабочей области построения справедливы только в части пластичности металла. Кроме того, требуется весьма большая выборка по образцам, что в условиях реального производства нецелесообразно.

Для оценки влияния условий процесса на перекрестное загрязнение проведен полный контроль кратковременной прочности при температуре 1000 °С (рис. 7, а, г).

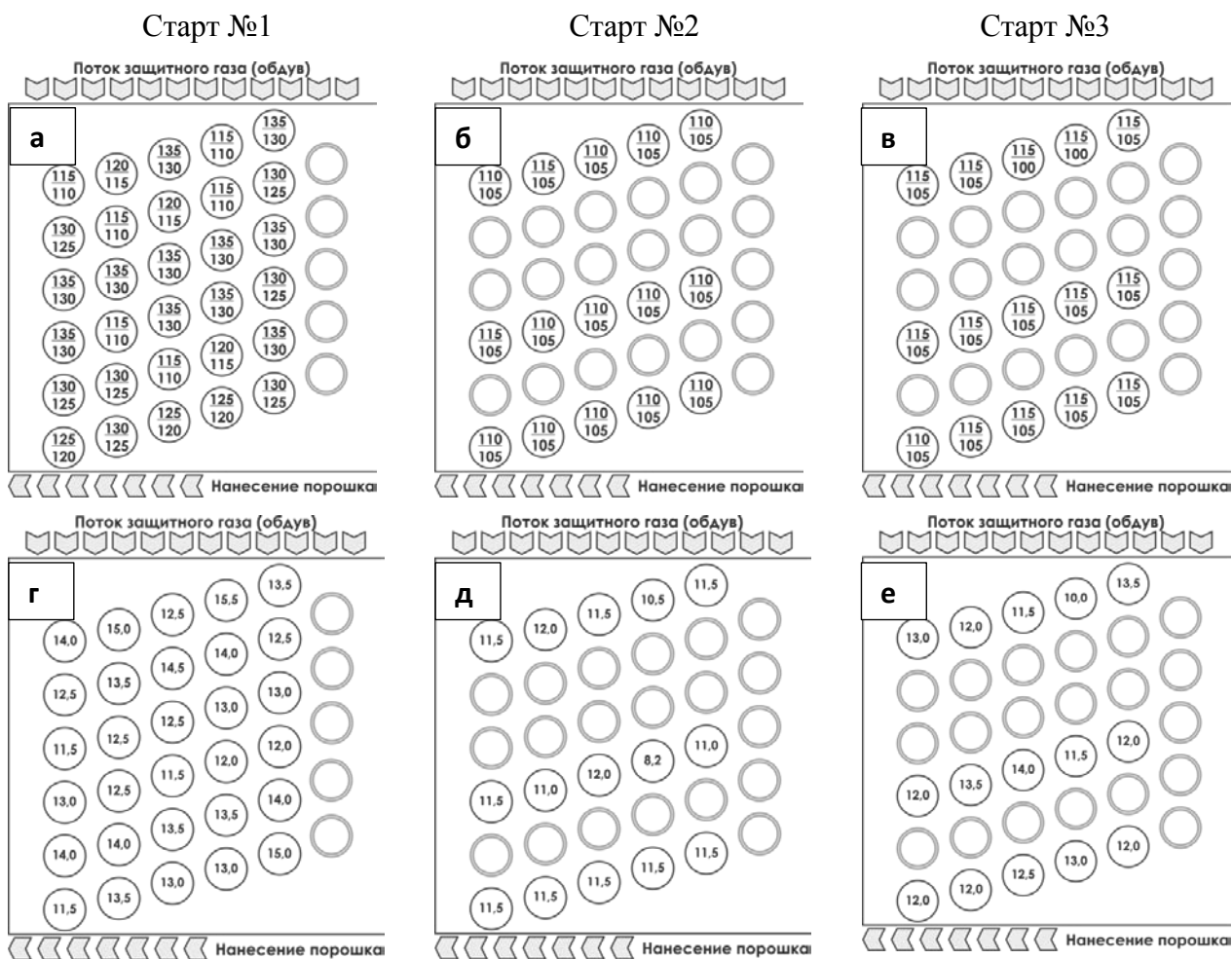


Рис. 7 – Схемы расстановки образцов с указанием значений пределов прочности (числитель) и пределов текучести (знаменатель) в МПа (а-в) и относительного удлинения (г-д) для стартов №1 (а, г), № 2 (б, д), №3 (в, е)

Можно говорить о значимых различиях по прочностным характеристикам образцов, полученных при первом старте. Более половины образцов имеют предел прочности 130–135 МПа, при пределе текучести 125–130 МПа, что значительно превышает паспортные характеристики листового сплава ВЖ159 при той же температуре испытания (100/80 МПа). Образцы с максимальной прочностью расположены в центральной части платформы построения и на периферии вдоль направления обдува. Условные «выпады» по прочности при значениях менее 120 по пределу прочности и 115 МПа по пределу текучести, преимущественно отмечаются, вопреки ожиданиям, в зоне входного сопла обдува, где нанос окисленных частиц должен быть минимален.

Второй старт на ОП (рис. 7, б, д) приводит к значимому снижению прочностных и пластических характеристик: прочность всех образцов этой группы практически идентична и составляет 110-115 МПа по пределу прочности и 105 МПа по пределу текучести. Относительное удлинение всех образцов составляет менее 12% с отдельными выпадами до 10,5 и даже 8,2%. После третьего последовательного старта (рис. 7, в, е) по пределу текучести и пределу прочности материал остается на том же уровне. По относительному удлинению для отдельных образцов отмечается небольшой рост значений, что не вполне согласуется с представлением о загрязнении ОП. В целом же можно говорить, что значимые различия по механическим характеристикам в зависимости от зоны расположения образца (заготовки) могут быть определены только для первого использования порошкового материала. При дальнейшем использовании ОП синтезированный материал достигает некоего минимума характеристик, при котором различия, связанные с положением образца, становятся несущественными.

Для установления причин повышения «пластичности» материала после третьего старта проведено сравнительное исследование рабочих частей образцов около зоны разрушения. Для образцов первых двух стартов (рис. 8, а, б) вторичные трещины локализованы в непосредственной близости от зоны разрушения, в то время как для третьего старта вторичные трещины выявлены практически по всей рабочей части образца (рис. 8, в). Можно заключить, что повышение пластичности материала с увеличением количества циклов использования порошка не происходит. Появление многочисленных вторичных трещин приводит к дополнительному «растягиванию» образца, в то время как сам термин «относительное удлинение» для такого материала становится некорректным, поскольку раскрытие вторичных трещин не вносит вклад в пластическую деформацию металла образца. Пластичность же материала, очевидно, снижается. Соответственно, использовать относительное удлинение как надежный

показатель пластичности материала при многократном использовании ОП материала некорректно.

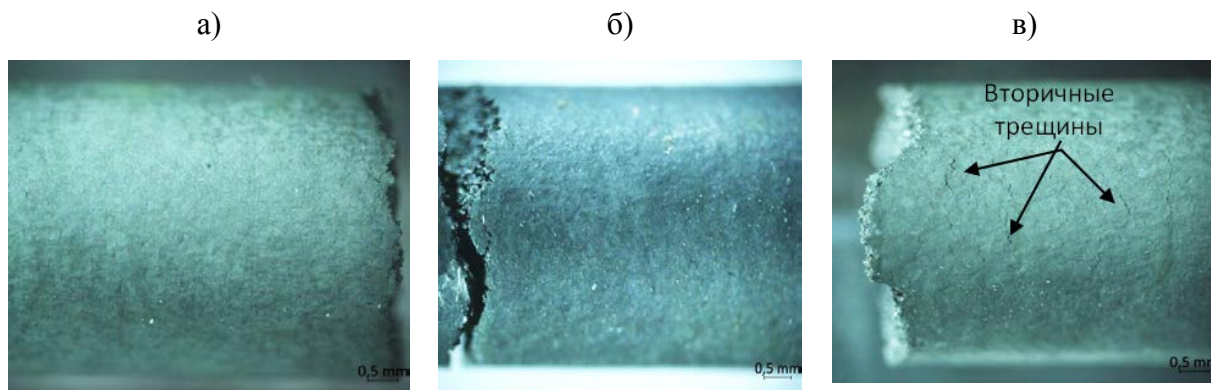


Рис. 8 – Типичные макроструктуры рабочей части образцов, синтезированных в первом (а), втором (б) и третьем (в) стартах

Во всех образцах в изломе выявлено присутствие частиц окислов шарообразной и неправильной (рис. 9) формы. По данным локального микрорентгеноспектрального анализа химический состав частиц соответствует стехиометрическому оксиду Al_2O_3 .

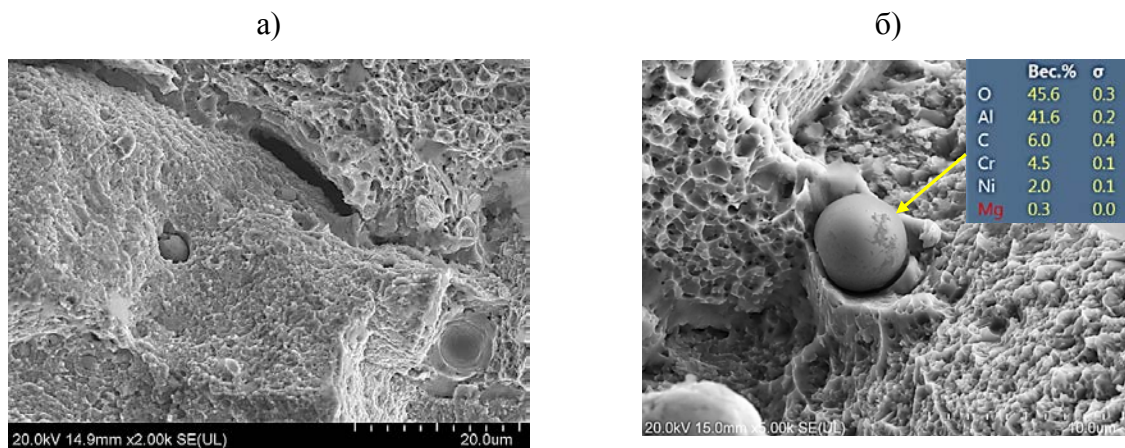
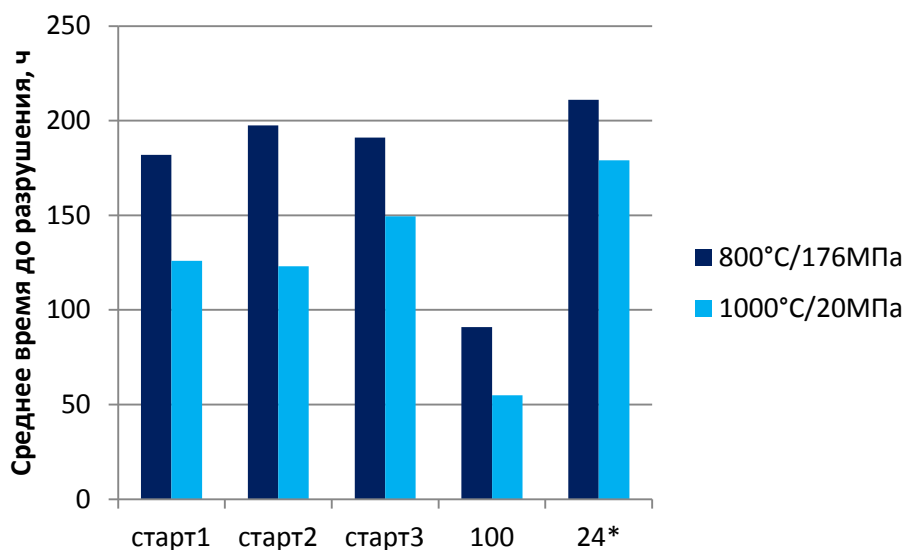


Рис. 9 – Шаровидные оксиды алюминия (а, б) непосредственно в изломе образца из третьего старта

Целые (неразрушенные) глобулы в изломе, а также наблюдаемый зазор между оксидом и металлом указывают на плохую смачиваемость их расплавом и образование, по сути пор, внутри которых находится частица оксида.

Испытания на длительную прочность показывают, что с увеличением цикличности использования порошка значимого снижения длительной прочности не наблюдается (рис. 10).

Наоборот, можно говорить о слабой тенденции к увеличению жаропрочности, что можно связать с дополнительным оксидным упрочнением матрицы, поскольку других механизмов на температуре 1000 °С (превышает температуру полного растворения γ' -фазы) для сплава ВЖ159 нет. Однако, из рис.10 видно, что длительная прочность материала, синтезированного при схеме расстановки «встык» со 100 образцами на платформе по данным полученным ранее [42] значительно уступает материалу стартов №№ 1-3, что при практически идентичных площадях сплавляемых сечений опять же свидетельствует о деградации границ зерен за счет более интенсивного загрязнения окислами хрома.



* - напряжение 25 МПа при температуре 1000 °С

Рис. 10 – Длительная прочность образцов трех стартов в сравнении с ранее полученными результатами с 100 и 24 образцами на платформе.

В то же время, по сравнению с данными [27], полученными при «разрезанной» схеме расстановки образцов, с учетом более высокой нагрузки при испытаниях на 1000 °С, можно говорить о *кратном* снижении жаропрочности материала при увеличении плотности загрузки платформы построения. Полученные данные являются крайне важными для определения

в дальнейшем оптимальной плотности заполнения платформы построения при синтезе ресурсных деталей из жаропрочных сплавов.

Выводы

Разработана конструкция специального контейнерного образца, обеспечивающего воспроизведение режимов экспонирования поверхностных элементов с постоянной площадью и периметрами по высоте, что обеспечивает постоянство условий перекрестного загрязнения синтезированного металла и ОП, независимо от общей высоты работы. Выбранная методика эксперимента с высокой достоверностью позволяет оценить зональность распределения загрязнения ОП и синтезированного материала по платформе построения при обеспечении полного использования ОП в каждом последующем цикле синтеза.

Проведенные исследования показали, что при высокой плотности заполнения платформы построения перекрестное загрязнение практически не влияет на пористость синтезированного металла при первом старте. При работе на ОП пористость образцов резко увеличивается (в 6 раз) после второго старта при увеличении среднего максимального размера пор почти на порядок. Для третьего старта отмечается формирование двух зон: ряды вдоль входного и выходного сопел системы обдува с умеренной пористостью и центральная часть с повышенной пористостью в диапазоне 0,15-0,21% при весьма равномерном распределении значений и максимального размера пор. Среднее содержание кислорода в ОП после первого старта повысилось относительно исходного в среднем на 20-30% отн. за счет перекрестного загрязнения, а при последующих двух стартах – почти втрое. При этом явной зависимости от зональности расположения образцов на платформе построения в части загрязнения окисленными выбросами не отмечено. Выявлены тенденции к увеличению содержания кислорода в пробах, отобранных ближе к входному и выходному соплам системы обдува.

Повышенное загрязнение в области входного сопла связано с осыпанием частиц выбросов с его горизонтальной поверхности при их накоплении, что является неучтенным ранее фактором.

Испытания на кратковременную прочность при нормальной температуре показывают исключительно высокую однородность значений для первого старта при постепенном увеличении разброса и снижении средних значений по пластичности для двух последующих стартов.

Образование окисленных вторичных частиц имеет выраженный накопительный эффект (количество загрязненных вторичных гранул, соответствующих по размерам рабочему диапазону применяемого порошка увеличивается с увеличением цикличности его использования). Для ОП это выражается в постепенном увеличении содержания кислорода и азота. Для перекрестного загрязнения синтезированного металла – в увеличении количества точечных оксидов. Ввиду многофакторности процесса «разлета» вторичных загрязненных частиц достоверно выявить зависимость, связанную с зональностью распределения экспонируемых элементов на платформе построения, их расположения относительно направления обдува и нанесения порошка, для исследованного материала выявить не удалось. Можно также с уверенностью утверждать, что при достаточной подаче порошкового материала влиянием сдвигового нанесения порошка на уровень пористости, механических характеристик в зависимости от положения на платформе построения также можно пренебречь.

Перекрестное загрязнение частицами окислов при их полном или частичном переплаве мало сказывается на прочностных характеристиках при нормальной температуре при единичном старте. С накоплением окислов при увеличении цикличности использования ОП наблюдается значимое снижение уровня прочности и появление выпадов по пластическим характеристикам синтезированного металла, что может быть связано с образованием скоплений частиц окислов, во множестве обнаруженных в

изломах испытанных образцов. При максимальной рабочей температуре значимое снижение прочности и пластичности отмечается уже на втором старте, после третьего характеристики изменяются мало. Длительная прочность образцов второго и третьего старта, вопреки ожиданиям, несколько увеличивается, что можно связать с дополнительным торможением дислокаций микронными и субмикронными частицами оксидов, количество которых увеличивается с каждым следующим стартом. Напротив, расположение образцов «встык» на платформе построения резко снижает длительную прочность материала, что связано с загрязнением границ зерен оксидами хрома – основного продукта металлического конденсата. Т.о., деградация границ зерен при их большой протяженности является превалирующей над частичным оксидным упрочнением, что необходимо учитывать при синтезе деталей с массивными сечениями.

Отсутствие закономерности в распределении значений прочностных характеристик от положения образцов на платформе построения может быть связано не только со сложностью процесса загрязнения, но и со склонностью загрязненных частиц порошка к агломерации: даже визуально, без применения увеличительных приборов для второго и третьего последовательных стартов наблюдалась характерная «полосчатость» при нанесении порошкового слоя. Кроме того, выявлен не учитываемый ранее фактор загрязнения: осыпание частиц выбросов с горизонтальных поверхностей входного и выходного сопла обратно в зону построения при большой высоте (продолжительности) работы с плотной загрузкой платформы.

Список литературы

1. M. Barclift, S. Joshi, T. Simpson, and C. Dickman, «Cost modeling and depreciation for reused powder feedstock in powder bed fusion additive manufacturing», Solid Freeform Fabrication 2017: Proceedings of the 28th Annual

International. Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference Reviewed Paper, 2017, pp. 2007–2028.

2. Hann B.A. Powder Reuse and Its Effects on Laser Based Powder Fusion Additive Manufactured Alloy 718 // in: SAE 2016 Aerospace Systems and Technology Conference, SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, 2016.

3. National Aeronautics and Space Administration, Specification for Control and Qualification of Laser Powder Bed Fusion Metallurgical Processes, 3717th ed., 2017.

4. Anwar A.B., Ibrahim I.H., Pham Q.-C. Spatter transport by inert gas flow in selective laser melting: a simulation study // Powder Technology. 2019. №352. P.103–116.

5. Ly S., Rubenchik A.M., Khairallah S.A., Guss G., Matthews M.J. Metal vapor microjet controls material redistribution in laser powder bed fusion additive manufacturing // Scientific Reports. 2017. № 7 (1). P.1–12

6. Khairallah S.A., Anderson A.T., Rubenchik A., King W.E. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones // Acta Materiala. 2016. № 108 P. 36–45.

7. Ladewig A., Schlick G., Fisser M. et al. Influence of the shielding gas flow on the removal of process by-products in the selective laser melting process // Additive Manufacturing. 2016. Vol. 10. P. 1–9.

8. Fedina T., Sundqvist J., Kaplan A. F. H. Spattering and oxidation phenomena during recycling of low alloy steel powder in Laser Powder Bed Fusion // Materials Today Communications. 2021. (27). C. 102241.

9. D. Wang, S. Wu, F. Fu, S. Mai, Y. Yang, Y. Liu, C. Song, Mechanisms and characteristics of spatter generation in SLM processing and its effect on the properties, Mater. Des. 117 (2017) 121–130.

10. Lutter-Gunter M., Broker M., Mayer T., Lizak S., Siedel C., Reinhart G. Spatter formation during laser beam melting of AlSi10Mg and effects on powder quality // *Procedia CIRP*. 2018/ #74. P. 33–38.

11. Yang Liu, Yongqiang, Yang Shuzhen, Mai DiWang, Changhui Song. Investigation into spatter behavior during selective laser melting of AISI 316L stainless steel powder // *Materials and Design*. 2015. Vol.87. P. 797-806. doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.086

12. Евгенов А.Г., Шуртаков С.В., Прагер С.М., Малинин Р.Ю. Особенности загрязнения оборотного порошкового материала в процессе селективного лазерного синтеза // *Технология металлов*. 2018. № 11. С. 21–29. DOI: 10.31044/1684-2499-2018-11-21-29.

13. Sneath P., Gorazd L., Hudak R., Rajtukova V., Brajliah T., Kokol V., Drstvenšek I. As-fabricated surface morphologies of Ti-6Al-4V samples fabricated by different laser processing parameters in selective laser melting // *Additive Manufacturing*. 2020. No.33. doi.org/10.1016/j.addma.2020.101147

14. Y. Liu, Y. Yang, S. Mai, D. Wang, C. Song, Investigation into spatter behavior during selective laser melting of AISI 316L stainless steel powder, *Materials & Design*. 2015. No. 87. P. 797–806

15. Schweier M., Heins J.F., Haubold M.W., Zaeh M.F. Spatter Formation in Laser Welding with Beam Oscillation // *Physics Procedia* 2013. No.41. P.20-30.

16. Bidare P., Maier R.R.J., Beck R.J., Shephard J.D., Moore A.J. An open-architecture metal powder bed fusion system for in-situ process measurements // *Additive Manufacturing* 2017. No.16. P. 177–185.

17. Liu J., Wen P. Metal vaporization and its influence during laser powder bed fusion process // *Materials & Design*. 2022. Volume 215. 110505 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110505>.

18. Slodczyk M., Ilin A., Kiedrowski T., Bareth T., Ploshikhin V. Spatter reduction by multi-beam illumination in laser powder-bed fusion // *Materials & Design*. 2021 #212. 110206 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110206/>

19. Taheri Andani M., Dehghani R., Karamooz-Ravari M.R., Mirzaeifar R., Ni J., A study on the effect of energy input on spatter particles creation during selective laser melting process, *Additive Manufacturing*. 2018. #20 P. 33–43.

20. Barrett C. High Speed Stereovision in situ Monitoring of Spatter During Laser Powder Bed Fusion //

21. Wang Zhiqiang, Xuede Wang, Zhou Xin, Ye Guangzhao, Cheng Xing, Zhang Peiyu. Investigation into Spatter Particles and Their Effect on the Formation Quality During Selective Laser Melting Processes // *Computer Modeling in Engineering & Sciences*. 2020. Vol. 124. No. 1. P. 243-263 DOI:10.32604/cmescs.2020.09934.

22. Gunenthiram V., Peyre P., Schneider M., Dal M., Coste F., Koutiri I., Fabbro R. Experimental analysis of spatter generation and melt-pool behavior during the powder bed laser beam melting process // *Journal of Materials Processing Technology*. 2018. No. 251. P. 376–386.

23. Bidare P., Bitharas I., Ward R.M., Attallah M.M., Moore A.J. Fluid and particle dynamics in laser powder bed fusion // *Acta Materiala*. 2018. #142. P. 107–120.

24. Qiu Ch., Panwisawas Ch., Ward M., Basoalto H.C., Brooks J.W., Attallah M.M. On the role of melt flow into the surface structure and porosity development during selective laser melting // *Acta Materiala*. 2015. #96. P. 72–79.

25. Hooper P.A. Melt pool temperature and cooling rates in laser powder bed fusion // *Additive Manufacturing*. 2018. No 22 P.548–559.

26. Gasper A. N. D. [и др.]. Spatter and oxide formation in laser powder bed fusion of Inconel 718 // *Additive Manufacturing*. 2018. (24). С. 446–456.

27. Obeidi M.A., Mussatto A., Groarke R., Vijayaraghavan R. K., Conway A., Kaschel F. R., McCarthy E., Clarkin O., O'Connor R., Brabazon D. Comprehensive assessment of spatter material generated during selective laser melting of stainless steel // *Materials Today Communications*. 2020. No.25. 101294. doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101294.

28. Simonelli M., Tuck C., Aboulkhair N.T., Maskery I., Ashcroft I., Wildman R.D. Hague R. A Study on the Laser Spatter and the Oxidation Reactions During Selective Laser Melting of 316L Stainless Steel, Al-Si10-Mg, and Ti-6Al-4V // The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International (2015), <https://doi.org/10.1007/s11661-015-2882-8>.

29. Sutton A.T., Kriewall C.S., Leu M.C., Newkirk J.W. Characterization of Heat-Affected Powder Generated during the Selective Laser Melting of 304L Stainless Steel Powder / // Proceedings of the 28th Annual International. Solid Freeform Fabrication Symposium — An Additive Manufacturing Conference Reviewed Paper. 2017. P. 261—276.

30. Zhang Y.N., Cao X., Wanjara P., Medraj M. Oxide films in laser additive manufactured Inconel 718 // Acta Materialia 61 (2013) 6562–6576. doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.039

31. Reed R.C. The Superalloys Fundamentals and Applications, 2006. [doi:https://doi.org/10.1017/CBO978051154128](https://doi.org/10.1017/CBO978051154128).

32. DiWang, Shibiao Wu, Fan Fu, Shuzhen Mai, Yongqiang Yang, Yang Liu, Changhui Song. Mechanisms and characteristics of spatter generation in SLM processing and its effect on the properties // Materials and Design. 2017. Vol. 117. P. 121–130. doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.06.

33. Asgari H., Baxter C., Hosseinkhani K., Mohammadi M. On microstructure and mechanical properties of additively manufactured AlSi10Mg_200C using recycled powder // Materials Science and Engineering: A 707 (2017) 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.041>.

34. 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

35. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В. Прагер С.М. Эволюция структуры и свойств высокохромистого

жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч. I // Материаловедение. 2019. № 3. С. 9–17. DOI: 10.31044/1684-579X-2019-0-3-9-17.

36. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В., Прагер С.М. Эволюция структуры и свойств высокохромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч. II // Материаловедение. 2019. №4. С. 9-15. DOI: 10.31044/1684-579X-2019-0-4-9-15.

37. Князев А.Е., Востриков А.В. Рассев порошков в аддитивном и гранульном производствах // Труды ВИАМ: электронн. науч.-технич. журн. 2020. № 11. Ст. 2. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-11-20 (Дата обращения 06.05.2022).

38. Грирогенко В.Б., Морозова Л.В. Применение растровой электронной микроскопии для изучения начальных стадий разрушения // Авиационные материалы и технологии, 2018. № 1. С. 77–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-77-87.

39. Грирогенко В.Б., Морозова Л.В. Применение фрактографического анализа для определения причин разрушения изделий из среднеуглеродистых сталей // Авиационные материалы и технологии, 2018. № 8. С. 98–111. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-8-98-111.

40. Евгенов А.Г., Шуртаков С.В., Прагер С.М., Малинин Р.Ю. К вопросу о разработке универсальной расчетной методики оценки деградации оборотных металлических порошковых материалов в зависимости от цикличности использования в процессе селективного лазерного сплавления // Авиационные материалы и технологии, 2020. № 4. С.3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-3-11.

41. Esmaeilizadeh R., Ali U., Keshavarzkermani A., Mahmoodkhani Y., Marzbanrad E., Toyserkani E. On the effect of spatter particles distribution on the

quality of hastelloy X parts made by laser powder-bed fusion additive manufacturing // Journal of Manufacturing Processes. 2019. No. 37. P. 11–20.

42. Евгенов А.Г., Шуртаков С.В., Рыжков П.В., Зайцев Д.В. Определение критерия оценки деградации структуры синтезированного материала в процессе селективного лазерного сплавления жаропрочных сплавов // Заготовительные производства в машиностроении. 2021. Том 19. № 3. С. 134–144. DOI: 10.36652/1684-1107-2021-19-3-134-144.

УДК: 629.7.023.222:669.843

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛА РАБОЧЕЙ ЛОПАТКИ ИЗ СПЛАВА ЖС32 В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ

Е.Б. Чабина¹, к.т.н.; Н.В. Петрушин¹, д.т.н.;
Е.В. Филонова¹; Е.С. Елютин¹; А.Н. Раевских¹
E.B. Chabina¹; N.V. Petrushin¹; E.V. Filonova¹;
E.S. Elutin¹; A.N. Raevskih¹

chabinaeb@viam.ru, lab3@viam.ru, filonovaev@viam.ru, raevskih_anton@me.com1

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

Исследованы изменения структурно-фазового состояния материала монокристаллической лопатки из жаропрочного никелевого сплава ЖС32 после наработки 15 000 часов в составе турбины ГТУ. Установлено, что выявленные изменения имеют необратимый характер.

Ключевые слова:

структура, фазовый состав, жаропрочный никелевый сплав

Abstract

Single-crystal blade from nickel-base superalloy ZhS32 material after operating as GTU turbine part during 15 000 hours structural and phase composition changes are investigated. It is established that the revealed changes have irreversible character.

Keywords:

structure, phase compositions, nickel base superalloy

Реферат

Монокристаллический жаропрочный никелевый сплав ЖС32 широко применяется для изготовления деталей турбин, работающих в условиях высоких температур и напряжений, являющихся причиной изменения структурно-фазового состояния материала в процессе эксплуатации.

Исследование структуры материала лопатки турбины из сплава ЖС32 на пера и в замке лопатки после эксплуатации в течение 15 000 часов в составе ГТУ проводили методами оптической количественной металлографии, растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа.

Самые сильные изменения структуры и фазового состава материала в процессе эксплуатации произошли в зоне входной кромки примерно на середине пера по высоте, где действовала наиболее высокая температура.

Аналогичные изменения наблюдаются в материале лопаток из сплава ЖС32 при эксплуатации в составе ГТД за 1000 часов.

Введение

Жаропрочный сплав на никелевой основе ЖС32 с гетерофазным упрочнением и объемной долей упрочняющей γ' -фазы около 65 % в настоящее время широко используется в серийном промышленном производстве для изготовления деталей авиационных газотурбинных

двигателей (ГТД) и наземных стационарных газотурбинных перекачивающих установок (ГТУ).

Детали из сплава ЖС32 получают методом направленной кристаллизации, в ходе которой обеспечивается возможность управления кристаллографической ориентацией (КГО) готового изделия [1–3]. Для снижения химической и структурной неоднородности деталей из жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) проводят многоступенчатую высокотемпературную термическую обработку (ТО). Однако полностью устранить ликвационную и, следовательно, структурную неоднородность материала не удастся, что обусловлено низкой диффузионной подвижностью тугоплавких легирующих элементов, таких как вольфрам, тантал, рений и др. [3].

ЖНС работают в условиях высоких температур и напряжений, воздействие которых на материал может вызвать изменение структуры вследствие фазовых превращений и изменения размеров и морфологии фаз, что, в свою очередь, может привести к изменению свойств материала, потере детали формы и даже разрушению изделия. Поэтому требование сохранения материалом структурно-фазового состояния в ходе эксплуатации (структурная стабильность), наряду с требованием сохранения механических свойств, является ключевым [1, 4, 5].

Для оценки ресурса деталей из ЖНС и изделия в эксплуатации в целом проводят исследования изменения (сохранения) свойств и структуры материала после определённых сроков наработки.

Цель настоящей работы: исследование изменения структуры и фазового состава материала лопатки турбины из сплава ЖС32 в результате воздействия эксплуатационных факторов.

Материал и методика исследования.

Для проведения исследований использовали рабочую лопатку турбины высокого давления (ТВД) из сплава ЖС32, проработавшую в составе ГТУ 15 000 часов. Внешний вид лопатки приведён на рисунке 1.

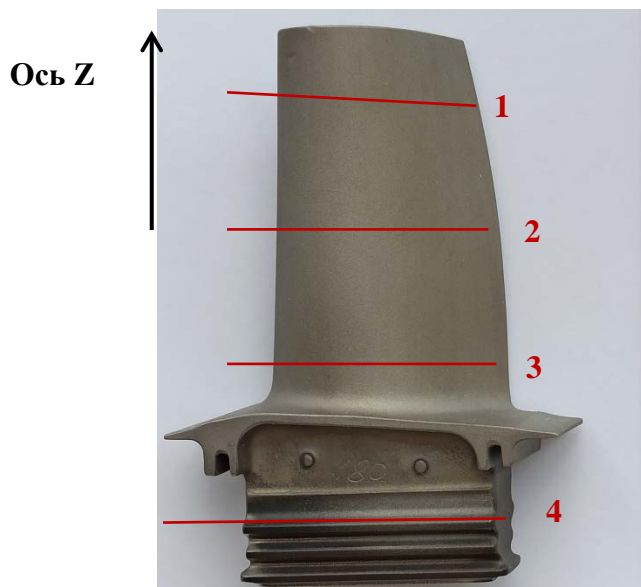


Рис. 1. Лопатка рабочая ТВД из сплава ЖС32 и места вырезки образцов для исследований

Исследование структуры материала лопатки турбины из сплава ЖС32 на пере и замке лопатки после эксплуатации в течение 15 000 часов проводили методами оптической количественной металлографии, растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа.

Шлифы для исследований изготовлены из образцов, вырезанных в поперечных относительно оси Z лопатки сечениях замка и пера лопатки. Шлифы для исследований изготавливали путем механического шлифования и полирования. Для выявления микроструктуры проводили травление шлифов.

Определение объемной доли микропор (пористости) в материале лопатки проведено на нетравленных шлифах в соответствии с ММ 1.595-17-321-2007 на металлографическом комплексе фирмы «Leica», оснащённом

компьютерной программой Image Expert Pro 3x. Количественный анализ пор на поверхности шлифов проводили, анализируя 25 наихудших полей зрения при увеличении $\times 200$.

Исследование микроструктуры и определение локального элементного состава материала лопатки проведено методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10, оснащённом энергодисперсионным спектрометром «X-Max», при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 0.4 нА в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015 с применением калибровки по сертифицированным эталонам. Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа – от Be (атомный номер $Z=4$) до U ($Z=92$), для количественного анализа – от Na (атомный номер $Z=11$) до U ($Z=92$). Анализ и обработка данных количественного анализа выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3.

Получены изображения микроструктуры образцов в режиме отраженных электронов. Контраст изображения структуры в отражённых электронах определяется средней атомной массой материала исследуемого участка (фазы): чем больше средняя атомная масса материала, тем светлее данный участок на изображении.

Коэффициенты ликвации легирующих элементов рассчитывали как отношение концентрации элемента в осях дендритов и междендритных пространствах.

Исследования локального элементного состава и микроструктуры материала лопатки выполнили на входной кромке, со стороны спинки и корыта в зоне S_{\max} (максимальная толщина профиля пера), на выходной кромке (рис. 2).

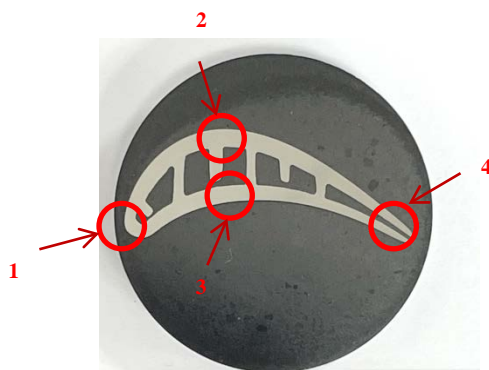


Рис. 2 – Сечение пера рабочей лопатки. Указаны места исследования микроструктуры материала пера лопатки: 1 – входная кромка, 2 – спинка в зоне C_{\max} , 3 – корыто в зоне C_{\max} , 4 – выходная кромка

Результаты исследований

На рисунке 3 приведена микроструктура сплава ЖС32, полученного по технологии монокристалльного литья, после стандартной термической обработки. Это состояние принято за исходное.

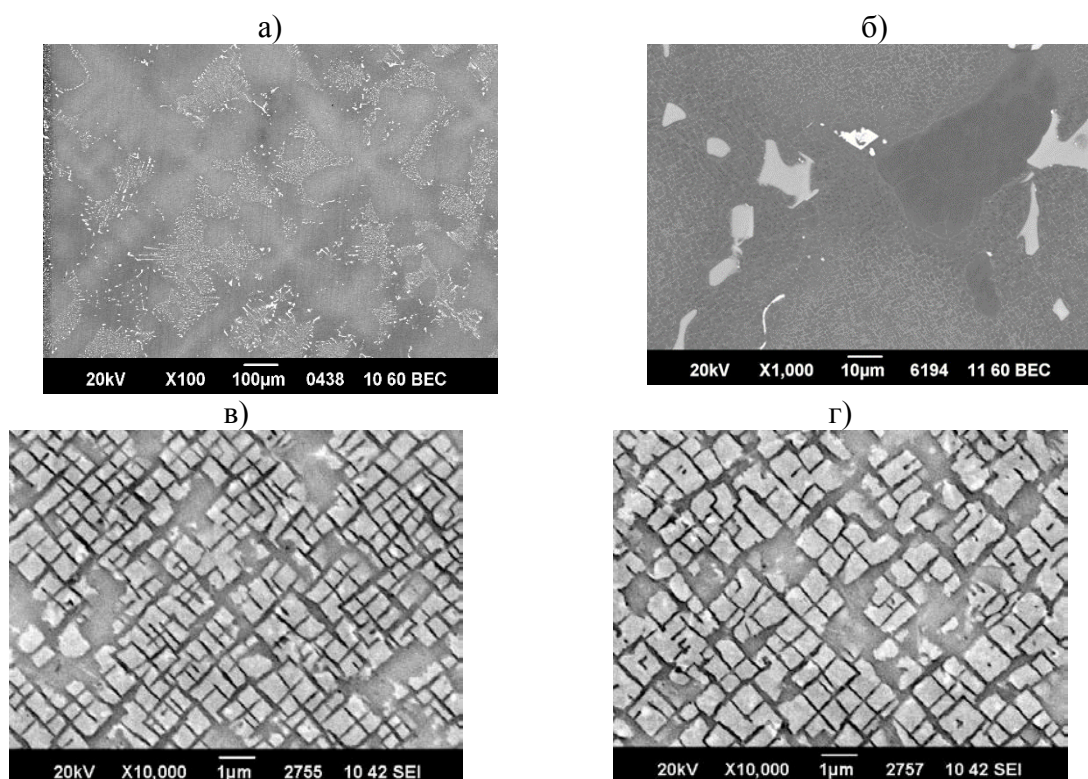


Рис. 3. Микроструктура монокристаллического сплава ЖС32 после стандартной термической обработки: а – общий вид (поперечное сечение); б – фазы в зоне эвтектики; в – упрочняющая γ' - фаза в оси дендрита; г – упрочняющая γ' -фаза в междендритном пространстве

Микроструктура монокристаллического никелевого жаропрочного сплава ЖС32 после стандартной термической обработки состоит из γ -твердого раствора, упрочненного частицами γ' - фазы, карбидных выделений и эвтектики $\gamma+\gamma'$. В структуре присутствуют два типа карбидов MC: карбиды пластинчатой формы, основным элементом которых является тантал (расположены между осями дендритов 2-го порядка), и карбиды неправильной формы на основе ниобия (расположены в зоне эвтектики). Упрочняющая γ' -фаза имеет форму кубов, размер которых в осях дендритов (рис. 3 в) меньше, чем в междендритном пространстве (рис. 3 г).

Под воздействием температуры и напряжений, действовавших на лопатку во время эксплуатации, в материале в сечениях пера произошли изменения структурно-фазового состояния. Наибольшие изменения наблюдаются в подповерхностной зоне, потому что к воздействию температуры и напряжения добавляется локальное изменение химического состава из-за диффузии алюминия из жаростойкого покрытия на поверхности лопатки в материал.

На рисунке 4 приведена микроструктура материала лопатки из сплава ЖС32 после наработки в составе ГТУ 15 000 часов. Предварительный просмотр микрошлифов показал, что наибольшие изменения произошли в сечении 2 в зоне входной кромки. Это зона, где в ходе эксплуатации действует самая высокая температура.

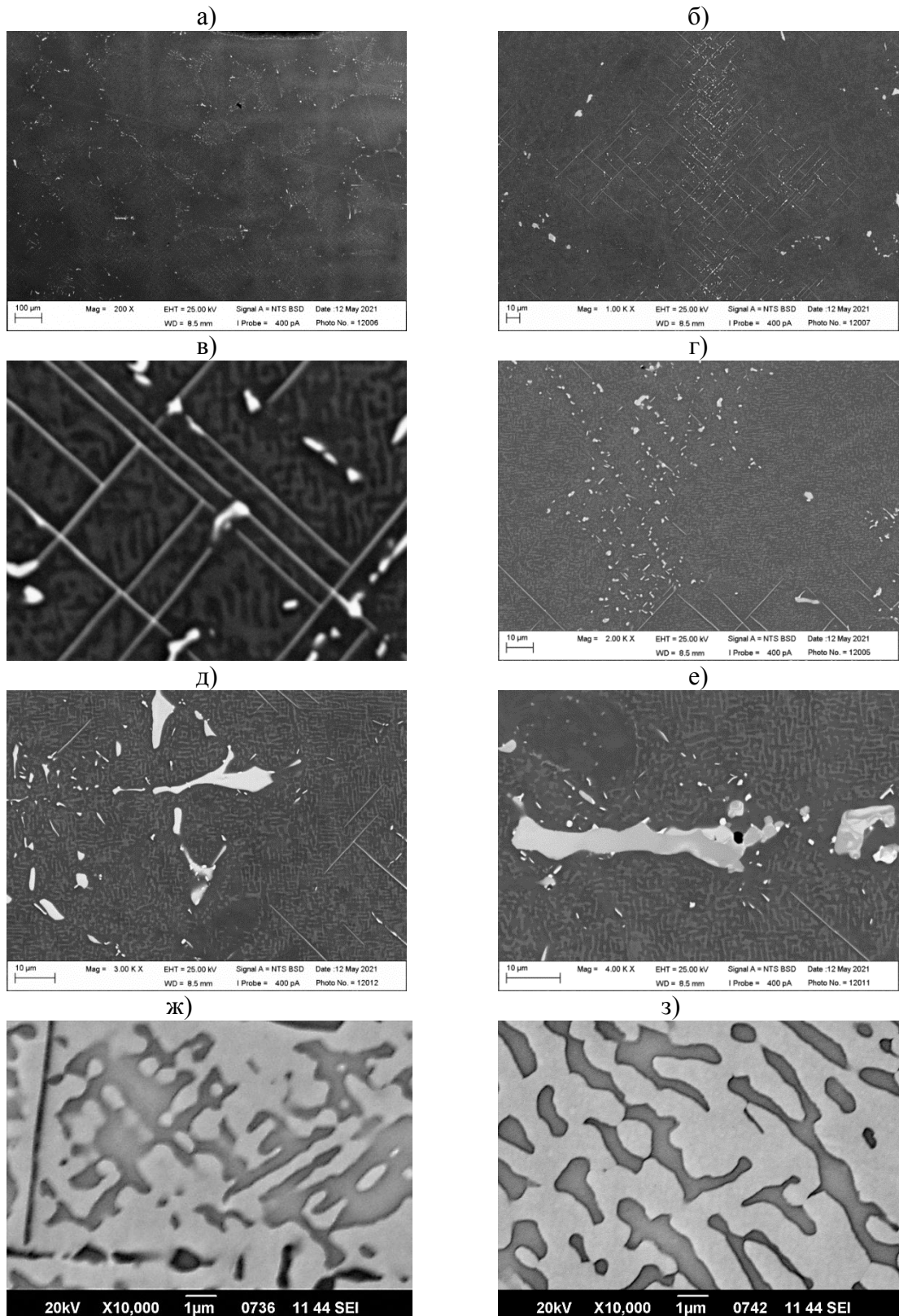


Рис. 4. Материал лопатки - входная кромка: а – общий вид; б, в – игольчатые фазы в оси дендрита; г - карбидные решётки; д, е – зоны эвтектики, распад первичных карбидов и выделение игольчатых фаз; ж - γ' - фаза в оси дендрита; з - γ' - фаза в междендритном пространстве

Материал пера лопатки имеет дендритно-ячеистую структуру (рис. 4 а). Наблюдается локальная химическая неоднородность: оси дендритов обогащены рением, вольфрамом, молибденом, кобальтом и хромом; междендритные пространства – танталом, ниобием, алюминием. Наиболее сильно ликвируют рений, ниобий и тантал (коэффициенты ликвации K_L составляют 2.2, 0.7 и 0.8 соответственно). Алюминий, хром и кобальт распределены в объеме материала практически равномерно (их коэффициенты ликвации близки к 1).

В осях дендритов наблюдаются выделения игольчатой фазы (рис. 4 б, в) на основе рения и вольфрама, обогащённой молибденом и хромом. Размер частиц игольчатой фазы (<1 мкм) меньше локальности анализа (≈ 1 мкм). Поэтому при ЭЗМА задевается основа материала и определённый состав частиц можно оценить как результат полуколичественного анализа.

Между осями второго порядка наблюдаются карбидные «решётки» (рис. 4 г), состоящие из карбидов типа МС на основе тантала и ниобия. В эвтектике, располагающейся в междендритном пространстве, наблюдаются фазы (рис. 4 д, е): эвтектические γ' и γ ; первичные карбиды типа МС на основе ниобия и тантала. Карбиды типа МС в «решётках» и в эвтектике отличаются морфологией: форма карбидов в эвтектике неправильная, в «решётке» - пластинчатая; а также составом: основным элементом карбидов в эвтектике является ниобий. Они содержат больше ниобия и меньше тантала, чем карбиды в «решётках», основным элементом в которых является тантал.

Как в «решётках», так и в зоне эвтектик происходит распад первичных карбидов типа МС – на их поверхности образуются частицы фазы на основе вольфрама и рения.

В междендритном пространстве наблюдаются частицы игольчатой фазы, вероятно выделившиеся в ходе эксплуатации (рис. 4 д, е). Также как у игольчатой фазы в осях дендритов и у фазы, выделившейся на первичных

карбидах, основу игольчатой фазы в междендритном пространстве составляют рений и вольфрам.

На рисунке 4 ж, з показана морфология частиц γ' - фазы в материале пера на входной кромке. В стенке пера наблюдаются растворение, коагуляция и сращивание γ' - фазы, образование оболочки из γ' - фазы вокруг частиц игольчатой морфологии в осях дендритов (рис. 4 ж). γ' -фаза представляет собой матрицу с островками γ – твердого раствора (рис. 4 з).

На рисунке 5 а приведена структура материала в зоне внешнего покрытия на входной кромке лопатки.

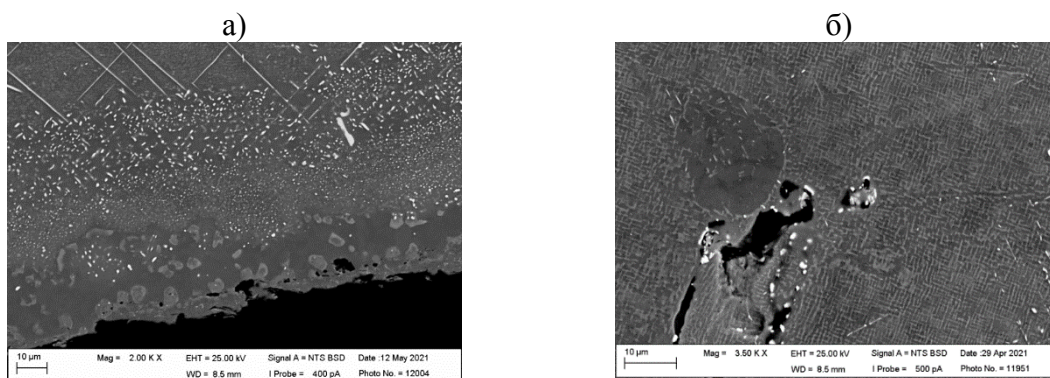


Рис. 5 – Фазы, обогащённые вольфрамом и рением, в материале лопатки после эксплуатации 15 000 часов: а - остатки покрытия и зоны взаимодействия материала лопатки и покрытия на внешней стороне входной кромки; б – трещина по частицам фазы, обогащённой вольфрамом и рением, в зоне эвтектики

Основой оставшейся части покрытия является γ' -фаза. В покрытии наблюдаются фазы, состав которых определить не удалось из-за их маленького размера. Средний состав оставшейся части покрытия практически не отличается от состава его основы, за исключением хрома, вольфрама и рения, количество которых в среднем составе больше. Из этого можно заключить, что вольфрам, рений и хром являются основой не идентифицированных фаз в покрытии.

Под покрытием наблюдаются четыре зоны взаимодействия покрытия и материала, отличающиеся структурой и элементным составом. Средний состав материала лопатки под зонами взаимодействия соответствует среднему составу материала в объёме лопатки. В зоне взаимодействия

наблюдаются две фазы: фаза на основе хрома, вольфрама и рения и фаза на основе вольфрама и рения.

По данным количественного металлографического анализа пористости в сечениях замка и пера рабочей лопатки из сплава ЖС32 после эксплуатации в течение 15 000 часов установлено, что объемная доля пор составляет 0.02 % в замке и 0.03–0.05 % в пере лопатки. Средний размер пор составляет 13.9 мкм в замке и 11.3-12.6 мкм в сечениях пера.

На рисунке 5 б показано характерное место расположения пор в материале замка и пера лопатки: около частиц эвтектики $\gamma+\gamma'$, около карбидов. Микротрещины расположены вблизи частиц фазы, обогащённой вольфрамом и рением. Поры около частиц эвтектики $\gamma+\gamma'$ наблюдаются как в материале замка, так и в материале пера лопатки. Поры около карбидов и микротрещины наблюдаются только в материале пера лопатки.

Полученные результаты по изменению структурно-фазового состояния сплава ЖС32 после 15 000 часов наработки в составе ГТУ сравнили с полученными ранее данными для турбинной лопатки из сплава ЖС32 после наработки в течение 1000 часов при более высоких температурах в составе авиационного ГТД (рисунок 6).

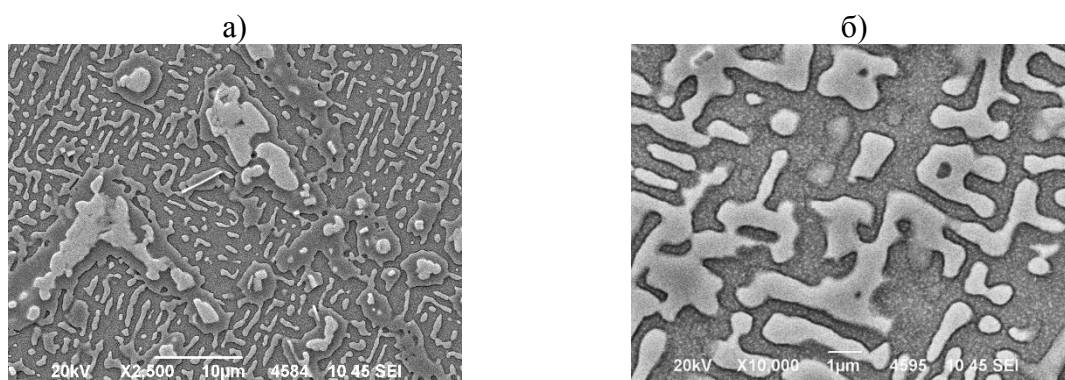


Рис. 6 – Микроструктура материала лопатки из сплава ЖС32 в зоне входной кромки после наработки 1000 часов в составе турбины ГТД: а – распад карбидов; б – морфология упрочняющей γ' -фазы.

Под воздействием более высоких температур в течении 1000 часов в материале входной кромки лопатки из сплава ЖС32 произошли следующие

изменения структуры: коагуляция и частичное растворение упрочняющей γ' -фазы, распад карбидов с образованием вокруг них оболочки из γ' -фазы, выделение игольчатой фазы, обогащённой вольфрамом и рением, вокруг частиц которой также образуется оболочка из γ' -фазы.

Выводы

В результате воздействия эксплуатационных факторов структура и фазовый состав материала лопатки претерпели значительные изменения и характеризуются крайне высокой степенью неоднородности, наличием избыточных фаз и микротрещин. Указанные изменения являются необратимыми.

Изменения структурно-фазового состояния (коагуляция γ' -фазы, распад карбидов, выделение избыточных фаз), проходящие в материале лопаток из сплава ЖС32 в ходе эксплуатации в составе ГТД (1000 часов) и в составе ГТУ (15 000 часов), имеют одинаковую природу.

В материале лопаток, работающих в составе ГТД при более высокой температуре, структурно-фазовые превращения протекают с большей интенсивностью и глубиной.

Список литературы

1. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б., Толораия В.Н., Гаврилин О.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. 333 с.
2. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М., Демонис И.М. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.- технич. журн., 2013. № 3. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.05.2022).

3. Яковлев Е. И. Перспективные направления развития методов направленной кристаллизации для изготовления лопаток турбин. Часть 1 // Цветные металлы. 2017. № 5. С. 74–79.

4. Бахтеева Н.Д., Виноградова Н.И., Петрова С.Н., Пилюгин В.П. Структура монокристаллов никелевого жаропрочного сплава после пластической деформации и нагрева. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. № 10. С. 26–29.

5. Бокштейн С. З., Кишкин С. Т., Шалин Р. Е. Структурная стабильность конструкционных материалов /В сб. Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков. М.: ВИАМ. 1994. С. 547–553.

УДК 678

**РАЗРАБОТКИ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» - ВИАМ
В ОБЛАСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
СТЕКЛО- И УГЛЕПЛАСТИКОВ**

А.О. Курносков¹; М.И. Валуева¹

**DEVELOPMENT OF NRC "KURCHATOV INSTITUTE" – VIAM
IN THE FIELD OF HIGH-TEMPERATURE FIBREGLASS
AND CARBON COMPOSITES**

A.O. Kurnosov¹; M.I. Valueva¹

admin@viam.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)

Аннотация

Для создания новой авиационно-космической техники требуются расширение ассортимента и разработка передовых современных конструкционных ПКМ, обладающих высокой прочностью, пониженной пористостью и повышенной термоокислительной стабильностью в сочетании с высоким уровнем механических характеристик и их сохранением в наиболее широком температурном диапазоне. НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ имеет многолетний опыт по разработке этого класса материалов – первые работы по созданию ПКМ с

рабочей температурой >250 °С проводились еще в 1960–1970-х гг. Данные исследования продолжают и в настоящее время.

Ключевые слова:

высокотемпературные полимерные композиционные материалы, углепластик, стеклопластик, полимерное связующее, кремнийорганическое связующее, полиимид, циановый эфир, бисмалеимид, фталонитрил

Abstract

To create a new aerospace technology, it is necessary to expand the range and develop advanced modern structural PCM with high strength, reduced porosity and increased thermal-oxidative stability, combined with a high level of mechanical characteristics and their preservation in the widest temperature range. NRC "KURCHATOV INSTITUTE" – VIAM has many years of experience in the development of this class of PCM – the first work on the creation of PCM with an operating temperature of more than 250 °C was received in the 1970s and is currently ongoing.

Keywords:

high-temperature polymeric composite material, carbon composite, fibreglass composite, polymeric resin, silicon-organic resin, polyimide, cyanic esters, bismaleimides, phthalonitrile

Комплексным научным направлением № 13, определенным в «Стратегических направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», является направление «Полимерные композиционные материалы» (ПКМ) [1–5].

Развитие авиационной техники создает потребность в применении новых материалов с усовершенствованными свойствами для высокотехнологичных изделий. Необходимым становится не только доведение до предельно возможных значений показателей эксплуатационных

характеристик материалов, но и обеспечение высокого уровня их сохранения в наиболее широком температурном интервале, что особенно затруднительно в тех случаях, когда конструкция предназначена для работы в условиях повышенных температур.

Создание перспективной авиационной и космической техники требует расширения ассортимента высокотемпературных материалов и разработки новых современных конструкционных ПКМ, обладающих, наряду с высокой прочностью, повышенной термоокислительной стабильностью, пониженной пористостью, обеспечивающих достижение максимального уровня сохранения прочностных характеристик при работе в условиях повышенных температур. Таким образом, важной задачей является создание термостойких ПКМ, таких как высокотемпературные стекло- и углепластики [6–10].

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ (далее – ВИАМ) обладает многолетним опытом по созданию ПКМ на основе термостойких терморезистивных полимерных матриц [7–19]. На сегодняшний день разработаны и широко применяются полимерные связующие, обеспечивающие работоспособность в диапазоне температур выше 180 °С, среди них: цианэфирные, бензоксазиновые, кремнийорганические, бисмалеинимидные, полиимидные, фталонитрильные (Рисунок 1). Каждый из этих видов связующих обладает своим рядом достоинств и недостатков, как с точки зрения технологичности, так и с точки зрения обеспечения необходимого уровня свойств в изделиях.

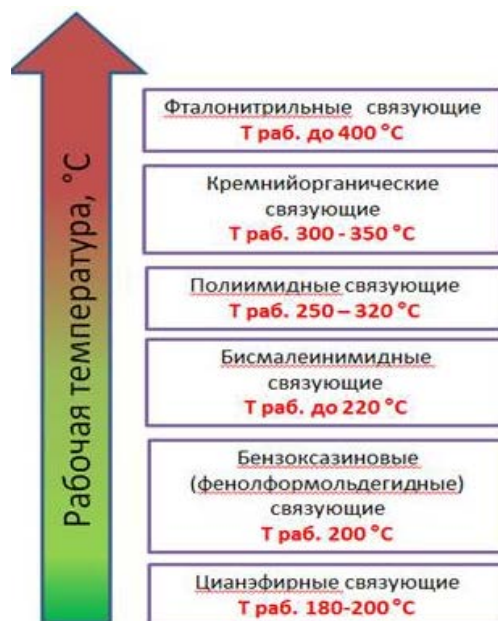


Рис. 1 – Термореактивные связующие для высокотемпературных ПКМ

Первые работы по созданию ПКМ с рабочей температурой свыше 250 °С проведены еще в 1970-х гг. В то время основные исследования проводили на растворных кремнийорганических и полиимидных связующих. Опыт в разработке такого рода материалов бесценен и в настоящее время специалисты ВИАМ продолжают разрабатывать новые составы (в том числе с применением отечественного сырья) и технологии получения ПКМ, не останавливаясь на достигнутом [7–19].

В таблице 1 приведены некоторые высокотемпературные ПКМ, разработанные в ВИАМ.

Таблица 1

Высокотемпературные ПКМ, разработанные в ВИАМ [10, 20]

Марка материала	Годы разработки	Рабочая температура	Состав (связующее/наполнитель)	Область применения
ПКМ на основе полициануратных связующих				
Серия углепластиков ВКУ-27 (ВКУ-27Л и ВКУ-27ТР)	2011	до 170 °С при обеспечении защиты от влагонасыщения	однонаправленная углеродная ткань полотняного плетения с поверхностной плотностью порядка 130 г/м ² и расплавное полициануратное связующее ВСТ-1208	Для изготовления авиационных конструкций (в том числе высоконагруженных)

Марка материала	Годы разработки	Рабочая температура	Состав (связующее/наполнитель)	Область применения
Углепластик ВКУ-42	2013	200 °С	углеродная равнопрочная ткань саржевого плетения (2×2) с поверхностной плотностью порядка 160 г/м ² и полициануратное связующее ВСТ-32	Для изготовления деталей и агрегатов летательных аппаратов из гибридных угле-органопластиков, в том числе элементов конструкции пылезащитного устройства и переходного канала вертолетного двигателя
Стеклопластик ВПС-41	2012	до 180 °С	стеклоткань марки Т-60/2(ВМП)-4 и полициануратное связующее ВСЦ-14	Для изготовления деталей конструкционного и радиотехнического назначения перспективных самолетов, во всеклиматических условиях
Стеклопластик ВПС-47/7781	2013	до 160 °С	равнопрочная стеклоткань сатинового плетения с поверхностной плотностью порядка 290 г/м ² и расплавное полициануратное связующее ВСТ-1208	Для изготовления слабо и средненагруженных авиационных конструкций
Углепластик ВКУ-48	2015	200 °С	углеродная равнопрочная ткань саржевого плетения (2×2) с поверхностной плотностью порядка 200 г/м ² и полициануратное связующее ВСТ-1210	Для изготовления деталей конструкционного назначения
Электропроводящие покрытия ВЭП-1 и ВЭП-2	2015	180 °С	Углеродные ткани с поверхностной плотностью порядка 200 г/м ² и 280 г/м ² и полициануратное связующее ВСЦ-14	Для защиты от молниевых разрядов с параметрами I=200 кА, Q более 30 Кл и накопления статического электричества обшивок деталей и агрегатов из углепластика, выходящих на внешний контур планера перспективных изделий АТ
ПКМ на основе полиимидных связующих				
Углепластик КМУ-8	1970-1980	до 250°С	углеродная лента ЭЛУР-П и полиаминоимидное связующее ПАИС-104	Створки отсека полезного груза для большого транспортного самолета «Буран»
Серия углепластиков КМУ-2	1970-1980	250–300 °С	жгутовой и ленточные углеродные наполнители и полиимидное связующее серии СП-97	Для изготовления космических кораблей, планера самолета и высоконагруженных ГТД
Стеклопластик СТП-97с	1970-1980	300 °С	стеклоткань марки Т-10-80 и полиимидное связующее СП-97с	Детали интерьера, бортовые и оконные панели самолета, отсеки двигателей силовых установок, панели воздухозаборника и шумопоглощения, защитные кожухи и экраны двигателей, детали электрораспределительных устройств и т. п.
Стеклопластик СТП-97К	1970-1980	300 °С	стеклоткань марки Т-10-80 и полиимидное связующее СП-97к	

Марка материала	Годы разработки	Рабочая температура	Состав (связующее/ наполнитель)	Область применения
Углепластик ВКУ-61	2021	до 320 °С	углеродная равнопрочная ткань ВТкУ-2.200 с поверхностной плотностью ~200 г/м ² и полиимидное связующее ВС-51	Для изготовления теплонагруженных деталей конструкционного назначения (панели газогенератора)
Стеклопластик ВПС-72	2021	до 320 °С	стеклоткань Т-10 и полиимидное связующее ВС-51	
ПКМ на основе фталонитрильного связующего				
Углепластик ВКУ-14	2006	370 °С	однонаправленная углеродная лента и макрогетероциклическое связующее ИП-5	Для изготовления, как в сочетании со стеклотекстолитом ВПС-36, так и без него, термонагруженных изделий конструкционного назначения, в т.ч. широкохордных рабочих, статорных лопаток и других конструктивных элементов газотурбинных двигателей
Углепластики ВКУ-38ТР, ВКУ-38ЖН, ВКУ-38ТП	2013-2018	300 °С	углеродные наполнители (жгутовой, тканый или преформа) и фталонитрильное связующее ВСН-31	Для изготовления термонагруженных деталей и агрегатов в высоко- и средненагруженных авиационных конструкциях (корпусные детали двигателя, спрямляющие лопатки, входной направляющей аппарат ГТД, панели шумоглушения и т.д.).

Как видно из данных таблицы 1, многие из разработанных материалов выполнены на основе отечественных наполнителей и связующих растворного типа. В настоящее время в рамках научно-исследовательских работ, проводимых в ВИАМ, разрабатываются материалы нового поколения на основе современных альтернативных углеродных и стеклянных наполнителей и полимерных связующих расплавленного типа с целью реализации лучших физико-механических характеристик в конечных изделиях и упрощения их переработки за счет уменьшения технологических операций.

На российском рынке широкое распространение нашли различные классы материалов, полимерной основой которых является полиимидное

связующее марки СП-97С в виде раствора [14]. Однако при переработке в полуфабрикаты (препреги) и изделия на их основе данное связующее имеет ряд технологических особенностей, из-за поликонденсационного механизма реакции отверждения, и соответственно значительного (до 17 %) количества выделяемых летучих продуктов реакции. Ввиду описанных технологических особенностей применения связующего марки СП-97С ПКМ на его основе характеризуются высокой пористостью (до 20 %), что в свою очередь оказывает негативное влияние на уровень упругопрочностных характеристик материалов как при нормальной, так и при повышенных температурах. К тому же, стоит отметить низкую экологическую безопасность производства полуфабрикатов на основе растворного полиимидного связующего, обусловленную выделением большого количества легколетучих веществ, а также склонность к седиментации или расслоению, что может привести к нестабильности процесса изготовления препрега и соответственно к существенному разбросу по массовым характеристикам (содержание связующего в препреге).

Учитывая современные мировые тенденции в области технологий переработки полимерных композитов, в ВИАМ были выполнены работы по разработке нового расплавного полиимидного связующего марки ВС-51 полимеризационного типа отверждения [9, 10, 15–19]. Данное связующее позволяет реализовать расплавную технологию переработки в полуфабрикаты (препреги) на современном пропиточном оборудовании, что обеспечивает высокую точность и минимальный разброс по массовым характеристикам полуфабрикатов ($\pm 3\%$ масс.), а также экологичность и высокую культуру производства. Связующее марки ВС-51 в виде расплава характеризуется высоким содержанием сухого вещества в имидообразующей смеси (98-100%) и отсутствием в его составе растворителя, благодаря чему общее количество летучих продуктов реакции снижено до 5 % масс., что в среднем в 3,5 раза меньше по сравнению со связующим марки СП-97С.

Различия в свойствах полиимидных связующих поликонденсационного и полимеризационного типа, оказывают влияние на характеристики препрега, что в свою очередь обуславливает различие в комплексе физических свойств ПКМ.

Для оценки качества изготовленных образцов стеклопластиков было проведено исследование их микроструктуры (Рисунок 2).

Исследование микроструктуры образцов показало, что в образце стеклопластика марки СТП-97с обнаружено значительное количество дефектов в виде пор (рисунок 2а), что существенно отличается от количества дефектов в образце из стеклопластика марки ВПС-72 (рисунок 2б).

Наличие пор в ПКМ оказывает значительное влияние на прочностные свойства изделий, уменьшая работоспособность конструкции за счет снижения сопротивления изгибающим, сжимающим и сдвиговым нагрузкам [21].

Также был проведен микроструктурный анализ с применением метода сканирующей электронной микроскопии поверхности расслоения образцов стеклопластиков СТП-97с и ВПС-72 после испытания на сжатие при 20 °С.

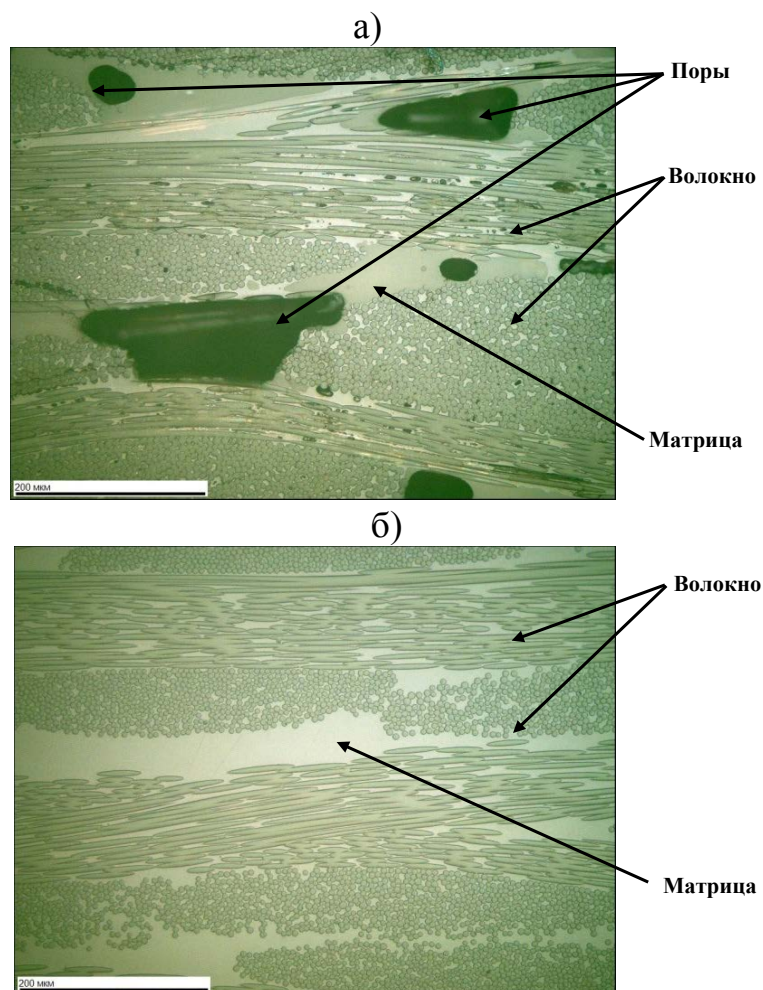


Рис. 2 – Микроструктура образцов стеклопластиков марок СТП-97С(а) и ВПС-72(б), $\times 200$

При подготовке к микроструктурным исследованиям образцы расслаивались между слоями ткани на две части по образовавшейся трещине после испытания на сжатие. Далее полученные поверхности приклеивались токопроводящим клеем к специальным держателям для сканирующего электронного микроскопа и сушились при комнатной температуре до полного отверждения клея. Для выявления тонкой структуры материала, образец подвергался ионно-плазменному травлению в течение в вакуумной установке JFC-1100 (JEOL). С целью увеличения электропроводимости, необходимой при исследованиях стеклопластиков в электронном микроскопе, поверхность образцов металлизировалась в вакуумной установке магнетронного распыления Q150R ES.

Подготовленные образцы стеклопластиков СТП-97с и ВПС-72 исследовались в сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 ХМУ в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 2000$ до $\times 20000$. Результаты микроструктурных исследований приведены на рисунках 3 и 4.

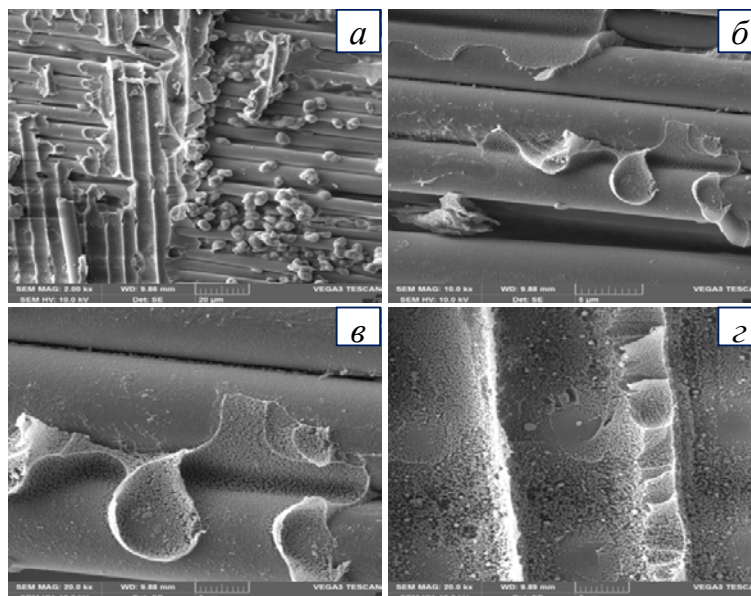


Рис. 3 – Микроструктура поверхности расслоения стеклопластика СТП-97с после испытания на сжатие при 20°C: а) волокна и неоднородная структура матрицы, $\times 2000$; б) пленка матрицы на поверхностях волокон, $\times 10000$; в) то же, $\times 20000$; г) матрица под волокнами, $\times 20000$

Из представленных микрофотографий видно, что в образце стеклопластика СТП-97с происходит неполное совмещение компонентов растворного связующего (рис. 3 а). Выявлены две фазы: сплошная с мелкодисперсной структурой и округлая, которая хаотично распределена в объеме композита. Расслоение материала, в основном, проходит по адгезионному механизму, то есть по границе раздела волокно-матрица. Полимерная матрица частично заполняет пространство между стеклянными волокнами (рис. 3 б, в). На поверхностях стеклянных волокон практически отсутствует полимерная пленка.

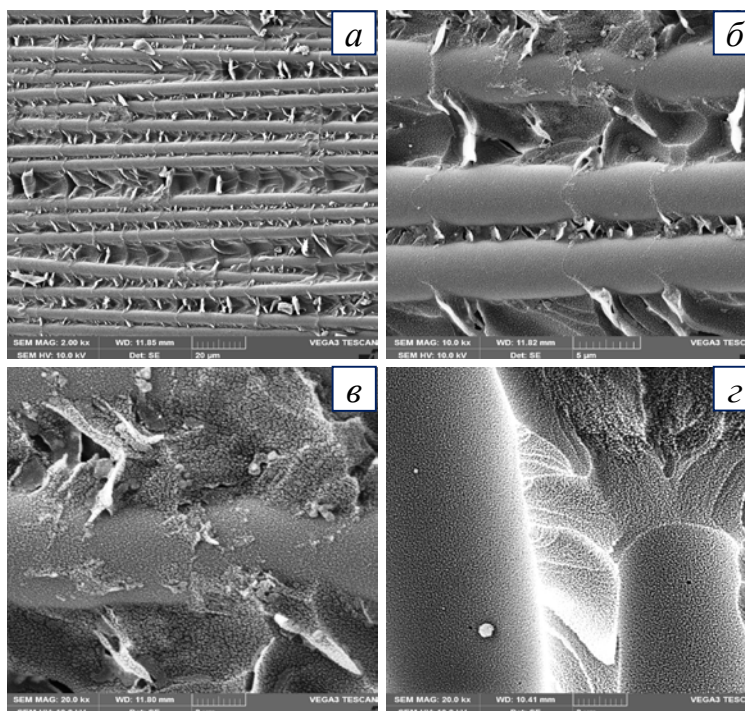


Рис. 4 – Микроструктура стеклопластика ВПС-72: а) торсионное разрушение матрицы между волокнами, $\times 2000$; б) то же, $\times 10000$; в) граница раздела волокно-матрица, $\times 20000$; г) матрица под волокнами, $\times 20000$

Разрушение стеклопластик ВПС-72 после испытания на сжатие, происходит по смешанному характеру (рис. 4). Расплавное связующее проникает в пространство между стеклянными волокнами и заполняет его (рис. 4 а-в). При разрушении композита матрица между волокнами фрагментируется, образуя разнонаправленные торсионы различного размера. Микрофазовая структура матрицы однородная с мелкодисперсной структурой (рис. 4 г) [22].

В таблице 2 приведены физико-механические характеристики ПКМ на основе полиимидных связующих СП-97 и ВС-51.

Таблица 2

Физические характеристики ПКМ на основе полиимидных связующих

Наименование характеристики	Температура испытаний, °С	Стеклопластики		Углепластик ВКУ-61
		СПП-97с	ВПС-72	
Марка связующего	-	СП-97С	ВС-51	ВС-51
Содержание связующего в ПКМ, % масс	20	17–29	32–33	32–38
Плотность, г/см ³	20	1,65–1,90	1,88–1,94	1,54–1,58
Пористость, %	20	6–10	1–2	1–2
Предел прочности при растяжении, МПа	20	<u>336</u> 320–355	<u>500</u> 420–540	<u>875</u> 800–1010
	320	<u>228</u> 150–290	<u>455</u> 340–500	<u>824</u> 730–900
Предел прочности при сжатии, МПа	20	<u>177</u> 170–185	<u>420</u> 315–560	<u>444</u> 345–530
	320	<u>156</u> 130–200	<u>300</u> 240–350	<u>335</u> 285–370
Предел прочности при изгибе, МПа	20	<u>572</u> 520–620	<u>780</u> 610–870	<u>656</u> 570–750
	320	<u>399</u> 335–435	<u>590</u> 440–670	<u>613</u> 500–700
Температура стеклования (среднее значение), °С	–	356	357	366

По результатам проведенных работ установлено, что стеклопластик ВПС-72 на основе связующего марки ВС-51, получаемый по расплавной технологии с полимеризационным типом отверждения, превосходит по физико-механическим характеристикам в 2 раза стеклопластик СПП-97с на основе связующего марки СП-97С, получаемый по растворной технологии с поликонденсационным типом отверждения.

Среди термостойких материалов особый интерес представляют собой ПКМ на основе фталонитрилов. Связующие фталонитрильного класса, как правило, перерабатываются методом RTM.

На основе фталонитрильного связующего марки ВСН-31 разработана линейка углепластиков марок ВКУ-38ТР, ВКУ-38ЖН и ВКУ-38ТП, изготавливаемых на основе различных текстильных форм углеродных армирующих наполнителей (равнопрочная ткань, жгутовой наполнитель и тканая преформа соответственно). Процесс RTM (Рисунок 3), особенно для

крупногабаритных конструкций является дорогостоящим и трудоемким. Это связано с необходимостью использования специализированной оснастки, которая должна выдерживать напряжение и температуру, требуемые при изготовлении деталей из ПКМ. Точность изготавливаемых конструкций обеспечивается точностью оснастки, что, в свою очередь, требует применения расчетов направления инструмента и обработки на оборудовании с ЧПУ.

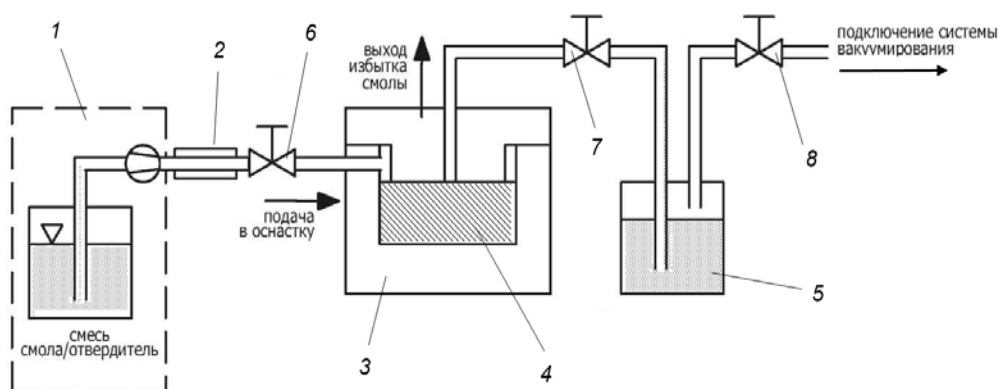


Рис. 3 – Технологическая схема процесса RTM (1 – подача смолы; 2 – обогреваемая трубка; 3 – оснастка; 4 – заготовка детали; 5 – ловушка; 6 – инжекционный клапан; 7 – выпускной клапан; 8 – вакуумный клапан)

Однако существенным недостатком классических фталонитрилов является близость температур плавления исходного мономера и начала полимеризации, что оставляет узкий технологический интервал для пропитки, что особенно осложняет формование крупногабаритных конструкций, в связи с чем, актуальной задачей являлась разработка технологии изготовления препрега на основе высокотемпературного порошкового фталонитрильного связующего.

Для отработки технологии изготовления препрега стеклопластика на основе фталонитрильного связующего проведено исследование образцов связующего с различным гранулометрическим составом. Установлено, что в случае изготовления препрега с использованием связующего со средним

диаметром частиц 38 мкм наблюдается неравномерный нанос связующего на технологическую подложку, в то же время при использовании связующего со средним диаметром частиц 311 мкм наблюдалось равномерное распределение. Было сделано предположение, что неравномерность наноса могла быть вызвана аутогезионными силами.

Для проведения сравнительного анализа комплекса свойств 2-х образцов связующего ВСН-31 были проведены исследования его насыпной плотности и сыпучести (текучести). Результаты исследований также показали, что меньший размер частиц фталонитрильного связующего способствует увеличению насыпной плотности и большему слеживанию и комкованию частиц связующего.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что для реализации технологии изготовления препрега на основе порошкового фталонитрильного связующего необходимо учитывать фракционный состав связующего, также полученные результаты показывают потенциальную возможность применения описанной технологии для изготовления препрегов на основе различных типов армирующих наполнителей.

Таким образом, для обеспечения требуемого высокого уровня характеристик изделий авиационной техники актуальной задачей современного материаловедения является разработка высокотемпературных полимерных композиционных материалов на основе различных классов полимерных связующих, а также армирующих наполнителей различной природы (углепластики, стеклопластики) и текстильных форм (ткани, жгуты, преформы). ВИАМ имеет многолетний опыт, а также в настоящее время продолжает разработку высокотемпературных ПКМ и технологий их переработки для перспективных изделий нового поколения.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. информ. материалов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
5. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
6. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии. 2011. 416 с.
7. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2021. 528 с.
8. Гуляев И.Н., Власенко Ф.С., Зеленина И.В., Раскутин А.Е. Направления развития термостойких углепластиков на основе полиимидных и гетероциклических полимеров // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2014. №1. Ст. 4. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-4-4.
9. Валуева М.И., Зеленина И.В., Ахмадиева К.Р., Жаринов М.А., Хасков М.А. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области высокотемпературных углепластиков: направления и перспективы // Материалы IV Всероссийской

конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий и направлений их переработки на период до 2030 года»» (г. Москва, 28 июня 2018 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М.: ВИАМ, 2018. – С.71–76. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

10. Гуняева А.Г., Курносоев А.О., Гуляев И.Н. Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ» для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн., 2021. № 1. Ст.05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.05.2022).

11. Сидорина А.И., Сафронов А.М., Куцевич К.Е., Клименко О.Н. Углеродные ткани для изделий авиационной техники // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2020. № 12. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.05.2022).

12. Мухаметов Р.Р., Шимкин А.А., Гуляев А.И., Кучеровский А.И. Фталонитрильное связующее для термостойких композитов // Материаловедение. 2015. №11. С. 48–53.

13. Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. Термостойкие углепластики для рабочего колеса центробежного компрессора // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2016. №2. Ст. 08. С. 64–71. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-8-8.

14. Евдокимов А.А., Гуляев И.Н., Зеленина И.В. Исследование физико-механических свойств и микроструктуры объёмно-армированного углепластика // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2019. №4. С.38-47. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-38-47.

15. Курносков А.О., Раскутин А.Е., Мухаметов Р.Р., Мельников Д.А. Полимерные композиционные материалы на основе терморезактивных полиимидных связующих // Вопросы материаловедения. 2016. № 4. С. 50–62.

16. Способ получения расплавных полиимидных связующих полимеризационного типа: пат. РФ 2666734. №2017135540; заявл. 05.10.2017; опубл. 12.09.2018. Бюл. №26.

17. Жаринов М.А., Шимкин А.А., Ахмадиева К.Р., Зеленина И.В. Особенности и свойства расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2018. № 12. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.05.2022).

18. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Хасков М.А. Высокотемпературные углепластики на основе терморезактивного полиимидного связующего // Вопросы материаловедения. 2020. № 3 (103). С. 89–102.

19. Колпачков Е.Д., Вавилова М.И., Курносков А.О., Гуняева А.Г. Стеклопластики на основе терморезактивных полиимидных связующих // Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности: материалы Всерос. науч.-техн. конф. (г. Москва, 23 октября 2020 г.). М.: ВИАМ, 2020. С. 31–41.

20. Раскутин А.Е. Термостойкие углепластики для конструкций авиационной техники, эксплуатирующихся при температурах до 400 °С: дис. канд. техн. наук. М., 2007. 166 с.

21. Душин М.И., Донецкий К.И., Караваев Р.Ю. Установление причин образования пористости при изготовлении ПКМ. // Труды ВИАМ. 2016. № 6(42). Ст.08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 04.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-8-8.

22. Деев И.С., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру и характер разрушения

эпоксидных стеклопластиков в условиях изгиба // Вопросы
материаловедения. 2017. № 2 (90). С. 166–178.

УДК 544.35.032.72:544-971

**ПЕРСПЕКТИВНАЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ГАФНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ: ИСПАРЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИКА**

В.Л. Столярова¹, д.х.н.; В.А. Ворожцов^{1,2}

V.L. Stolyarova¹; V.A. Vorozhtcov^{1,2}

v.stolyarova@spbu.ru, st011089@student.spbu.ru,

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9.

²ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034,
Санкт-Петербург, наб. Адмирала Макарова, д. 2.

Аннотация

С учётом значимости для дальнейшей разработки материалов высшей огнеупорности в настоящей работе систематизированы и обсуждаются результаты изучения процессов испарения и термодинамических свойств систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при температурах до 3000 К, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

Ключевые слова:

термодинамика, испарение, керамика, оксиды гафния и редкоземельных элементов

Abstract:

Taking into account the relevance for the further development of highly refractory materials, in the present study the vaporization processes and thermodynamic properties of the systems based on hafnia and rare earth oxides were summarized and discussed at the temperatures up to 3000 K obtained by high temperature mass spectrometry.

Keywords:

thermodynamics, vaporization, ceramics, hafnium and rare earth oxides

Реферат

В работе рассмотрена информация о процессах испарения и термодинамических свойствах систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, наиболее перспективных для разработки материалов высшей огнеупорности. Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в температурном интервале 2331–2660 К определены парциальные давления молекулярных форм пара, скорости испарения образцов, активности компонентов и избыточные энергии Гиббса в исследуемых системах. Полученные результаты необходимы при рассмотрении условий синтеза и эксплуатации огнеупорных материалов при высоких температурах, а также позволяют провести дальнейшее моделирование фазовых равновесий в рассматриваемых системах.

Вводная часть

Системы на основе оксидов гафния (HfO_2) и редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют интерес для разработки новых высокотемпературных материалов, перспективных в различных областях современной техники, включая авиастроение, ракетно-космическую промышленность и атомную энергетику [1–3]. Результаты изучения физико-

химических свойств керамики, содержащей оксиды гафния и РЗЭ, представляют значительный интерес, так как традиционно применяемые в настоящее время в различных высокотемпературных технологиях материалы на основе стабилизированного оксидом иттрия оксида циркония (YSZ), достигают, как правило, пределов термической устойчивости и не позволяют добиться увеличения эффективности их эксплуатации путём увеличения рабочих температур при создании машин и механизмов нового поколения [4, 5]. В частности, в авиастроительной отрасли одной из актуальных задач является поиск новых материалов форм и стержней для литья лопаток газотурбинных двигателей [1,6], а также материалов термобарьерных покрытий с меньшей теплопроводностью, чем у YSZ [5,7].

Перспективным методом разработки новых материалов высшей огнеупорности является модификация YSZ, например, путём введения в систему нескольких оксидов РЗЭ и (или) замещения ZrO_2 на HfO_2 . Введение HfO_2 в состав огнеупорной керамики дает возможность увеличить интервал рабочих температур, стабильность в условиях окислительной атмосферы, а также продлить срок эксплуатации керамического материала [3]. Использование в качестве основы для огнеупорных материалов многокомпонентных систем, содержащих несколько оксидов РЗЭ, позволяет получить оптимальное сочетание заданных физико-химических свойств, которое не достигается лишь при замене одного из оксидов РЗЭ [8].

Следует отметить, что для повышения эффективности работы газотурбинных двигателей необходимо увеличение температуры их эксплуатации выше 2000 К. Такое увеличение рабочей температуры может привести к разрушению теплозащитных керамических покрытий на деталях двигателей из-за спекания керамики вследствие активации диффузионных процессов, нарушения структурной и фазовой стабильности или избирательного испарения наиболее легколетучих компонентов, которое может приводить к изменению химического состава и, как следствие, к

изменениям физико-химических свойств материала. Этими обстоятельствами продиктована необходимость изучения высокотемпературного поведения керамики на основе оксидов гафния и РЗЭ, в том числе процессов испарения и термодинамических свойств. Информация о процессах испарения систем, содержащих HfO_2 и оксиды РЗЭ, востребована для выбора условий эксплуатации огнеупорных материалов при высоких температурах и оптимальных технологических параметров при синтезе керамических покрытий методом осаждения из газовой фазы. Значения термодинамических свойств в рассматриваемых системах позволяют прогнозировать физико-химические параметры получаемых высокотемпературных материалов в рамках термодинамического подхода [9, 10]. В частности, термодинамические свойства находят широкое применение при расчёте на основе подхода CALPHAD неизвестных фазовых равновесий в исследуемых многокомпонентных системах, информация о которых чрезвычайно необходима для успешной разработки методов синтеза и применения материалов высшей огнеупорности.

Таким образом, в настоящей работе рассмотрены результаты изучения процессов испарения и термодинамических свойств керамики на основе четырёхкомпонентных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [11], включая трёхкомпонентные системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [12], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [13], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [14,15], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [16] и бинарные системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [17, 18], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [19], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [19], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [20, 21], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [22], а также на основе систем $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [23], $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [24] и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [25], включая бинарные $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [26], $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [27] и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [23,27], масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Эти данные могут быть дополнены результатами исследования теплофизических свойств керамики на основе систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [4], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [28] и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [29], таких как коэффициенты

температуропроводности, теплопроводности и линейного теплового расширения, плотности и изобарная теплоёмкости.

Данные о методике исследования

Образцы керамики на основе оксидов гафния и РЗЭ, использованные в настоящем исследовании, были получены классическим методом твердофазного синтеза. Гафнаты лантана, неодима и гадолиния, а также цирконат самария со структурой пирохлора были синтезированы гликоль-цитратным методом [17, 20, 23]. Химический и фазовый состав полученных образцов был охарактеризован методами рентгеновского флуоресцентного и рентгеновского фазового анализа.

Процессы испарения и термодинамические свойства систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ изучены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [9, 30, 31] на масс-спектрометре МС-1301 (Институт аналитического приборостроения АН СССР, Ленинград). Парциальные давления молекулярных форм пара над изученными образцами керамики были определены методом сравнения ионных токов [9,30] или методом полного изотермического испарения [32]. При использовании метода сравнения ионных токов в качестве стандарта при определении парциальных давлений пара над образцами систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [23,24,26], $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [12, 17, 18] и $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [23], было выбрано золото. Индивидуальные оксиды РЗЭ были выбраны в качестве стандарта при испарении из отдельной ячейки эффузионной камеры методом дифференциальной масс-спектрометрии в случае систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [11, 16, 22], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [13–15, 19–21] и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [25, 27]. Таким образом, активности компонентов в исследованных системах получены методом дифференциальной масс-спектрометрии [9, 30] при сопоставлении парциальных давлений молекулярных форм пара над

изучаемым образцом керамики и над индивидуальным компонентом системы, выбранным также в качестве стандарта для определения активности компонента. Как правило, в рассматриваемых системах в качестве стандарта выбирался наиболее легколетучий компонент – оксид РЗЭ. Однако в системе $Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ для определения активностей компонентов использовались также соответственно три индивидуальных оксида: иттрия, циркония и гафния [16, 22].

Экспериментальная часть

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена установлено, что при температурах выше 2100 К наблюдалось соответствие основных молекулярных форм пара над образцами керамики на основе изученных систем, содержащих оксиды гафния и РЗЭ, составу газовой фазы над индивидуальными оксидами РЗЭ [33] согласно следующим соотношениям:



где $Re = Y, La, Nd, Sm$ или Gd , а формулы в квадратных и круглых скобках соответствуют конденсированной фазе и пару соответственно.

При температурах выше 2500 К наблюдалось испарение оксидов циркония и гафния с образованием газообразных монооксидов MO (где $M = Zr$ или Hf) и атомарного кислорода, а также в случае ZrO_2 в виде недиссоциированной молекулярной формы пара.



Результаты изучения процессов испарения и термодинамических свойств в системах $La_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$, $Sm_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$, $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$, $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ и $Nd_2O_3-HfO_2$ приведены в таблице 1. Следует подчеркнуть, что большая часть этих результатов была получена

впервые. В изученных системах были найдены концентрационные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара при температурах 2100-2730 К. Для соединений со структурой пирохлора в системах Nd₂O₃-HfO₂ [23], Gd₂O₃-HfO₂ [23], , Sm₂O₃-HfO₂ [19] и Sm₂O₃-ZrO₂ [20], а также для образцов керамики на основе систем Y₂O₃-ZrO₂ [22], La₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ и Sm₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ [11] были также определены температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара и активностей оксидов РЗЭ. Таким образом впервые были оценены парциальные молярные энтальпии испарения (Δv_{Hi}) и смешения (ΔHi) компонентов в указанных системах при высоких температурах. С использованием значений парциальных давлений молекулярных форм пара были получены также скорости испарения изученных образцов.

Методом дифференциальной масс-спектрометрии были определены активности компонентов в широких концентрационных интервалах исследованных систем. Полученные величины позволили рассчитать избыточные энергии Гиббса, которые свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеального поведения в системах на основе оксидов гафния и РЗЭ при температурах 2331–2660 К.

Экспериментальные значения термодинамических свойств, полученные в изученных многокомпонентных системах при высоких температурах, были сопоставлены с результатами расчёта по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах полуэмпирическими методами Колера, Тупа, Редлиха-Кистера и Вильсона, а также на основе обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР). На примере систем Gd₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ [24], La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ [12], Sm₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ [13], Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ [14, 15], La₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ и Sm₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ [11] показано, что расчеты с привлечением полуэмпирических методов приводят к заниженным значениям избыточных

энергий Гиббса и активностей оксидов лантаноидов по сравнению с экспериментальными данными. При этом среди рассмотренных полуэмпирических методов наилучшее соответствие с экспериментальными данными получено при расчёте термодинамических свойств на основе метода Вильсона, а в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ – на основе метода Колера в концентрационных интервалах, прилегающих к бинарным системам [34]. Показано [11], что результаты, полученные на основе ОРТАР, в значительно большей степени соответствуют экспериментальным данным, что позволяет рекомендовать подход на основе ОРТАР для дальнейшего прогнозирования активностей компонентов в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$.

Таблица 1

Данные о составе пара и термодинамических свойствах в системах на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, изученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена: парциальные давления молекулярных форм пара (p_i), активности компонентов (a_i), парциальные молярные энтальпии испарения и смешения компонентов ($\Delta_v H_i$, ΔH_i), энергии Гиббса образования из оксидов (ΔG), избыточные энергии Гиббса (ΔG^E), стандартная энтальпия и энергия Гиббса образования соединения из простых веществ ($\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$), коэффициент температуропроводности керамики (α), плотность образцов (ρ), теплоёмкость керамики (C_p), коэффициент теплопроводности (λ) и коэффициент линейного теплового расширения (α_L) изученных образцов.

Система	Интервал температуры, К	Состав пара	Найденные ТД свойства	Литература
Nd ₂ O ₃ -HfO ₂	2096-2331	NdO, O	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[23]
Gd ₂ O ₃ -HfO ₂	2154-2610	GdO, O, HfO	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[23]
	2500, 2600	GdO, O, HfO	$p_i, a_i, \Delta G^E$	[27]
	273-1673	-	$\alpha, \rho, C_p, \lambda, \alpha_L$	[29]
Gd ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	2102-2261	YO, GdO, O	$p_i, \Delta_v H_i$	[35]
	2630	GdO, YO, O	$p_i, a_i, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[26]
La ₂ O ₃ -HfO ₂	2190-2447	LaO, O	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[17]
	2337	LaO, O	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[18]
Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	2349-2660	YO, O, ZrO, ZrO ₂	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[22]
Sm ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	2373	SmO, O, Sm, YO	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[19]
Sm ₂ O ₃ -HfO ₂	2222-2650	SmO, O, Sm	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[19]
Sm ₂ O ₃ -ZrO ₂	2299-2730	SmO, O, Sm, ZrO, ZrO ₂	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E, \Delta_f H^\circ, \Delta_f G^\circ$	[20]
	2452	SmO, O, Sm	$p_i, a_i, \Delta G^E$	[21]
Gd ₂ O ₃ -ZrO ₂	2600	GdO, O, ZrO, ZrO ₂	$p_i, a_i, \Delta G^E$	[27]
	273-1673	-	$\alpha, \rho, C_p, \lambda, \alpha_L$	[29]
Gd ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -HfO ₂	2500	GdO, O, YO	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[24]
La ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -HfO ₂	2337	LaO, O, YO	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[12]
Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ -HfO ₂	2660	YO, O, ZrO, ZrO ₂ , HfO	$p_i, a_i, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[16]
Sm ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -HfO ₂	2373	SmO, O, Sm, YO	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[22]
	273-1673	-	$\alpha, \rho, C_p, \lambda, \alpha_L$	[4]

Продолжение таблицы 1

Система	Интервал температуры, К	Состав пара	Найденные ТД свойства	Литература
Sm ₂ O ₃ -ZrO ₂ -HfO ₂	2373	SmO, O, Sm	$p_i, a_{Sm_2O_3}, \Delta G^E$	[14]
	2331-2530	SmO, O, Sm	$p_i, a_{Sm_2O_3}, \Delta G^E$	[15]
	273-1673	-	$\alpha, \rho, C_p, \lambda, \alpha_L$	[28]
Gd ₂ O ₃ -ZrO ₂ -HfO ₂	2600	GdO, O, ZrO, HfO	$p_i, a_{Gd_2O_3}, \Delta G^E$	[25]
	273-1673	-	$\alpha, \rho, C_p, \lambda, \alpha_L$	[29]
La ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ -HfO ₂	2339-2459	LaO, O, YO	$p_i, a_{La_2O_3}, \Delta H_{La_2O_3}$	[11]
Sm ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ -HfO ₂	2373-2461	SmO, O, Sm, YO	$p_i, a_{Sm_2O_3}, \Delta H_{Sm_2O_3}$	

Выводы и рекомендации

В настоящей работе рассмотрены результаты комплексного изучения процессов испарения и физико-химических свойств керамики на основе систем La₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂, Sm₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂, Gd₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, Gd₂O₃-ZrO₂-HfO₂ и Nd₂O₃-HfO₂, перспективных для разработки новых материалов высшей огнеупорности с низкой теплопроводностью и повышенной термической стабильностью. Начиная с температуры 2100 К наблюдалось избирательное диссоциативное испарение оксидов лантаноидов из изученных образцов с образованием в паре монооксидов, Sm и O, что соответствовало составу пара над индивидуальными оксидами РЗЭ. Переход в газовую фазу ZrO₂ и HfO₂ отмечен при температурах выше 2500 К. В исследованных системах при температурах 2100–2730 К определены парциальные давления молекулярных форм пара и скорости испарения образцов, представляющие интерес для получения керамических покрытий методом осаждения из газовой фазы [29]. Термодинамические свойства компонентов, полученные в температурном интервале 2331–2660 К, свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности в изученных системах.

Рассмотрена возможность применения полуэмпирических методов Колера, Тупа, Редлиха-Кистера и Вильсона, а также статистико-термодинамического подхода на основе ОРТАР для расчёта термодинамических свойств в рассматриваемых многокомпонентных системах по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах при высоких температурах. Показано, что полуэмпирические методы приводят к более низким значениям термодинамических свойств по сравнению с экспериментальными величинами, причём отклонение рассчитанных от экспериментальных данных увеличивается в концентрационных областях, удалённых от бинарных систем с ростом содержания третьего компонента. В среднем наибольшее соответствие с экспериментальными величинами среди рассмотренных полуэмпирических подходов получено при использовании метода Вильсона.

Следует подчеркнуть, что значения термодинамических свойств, полученные в настоящей работе, представляют интерес для моделирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах на основе оксидов гафния и РЗЭ в рамках подхода CALPHAD. Итоги сопоставления экспериментальных и рассчитанных полуэмпирическими методами величин термодинамических свойств в рассмотренных системах представляют значительный интерес для дальнейшей разработки и создания национальной базы данных для расчета фазовых диаграмм многокомпонентных оксидных систем.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90175.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
2. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aircraft engineering // Herald Russ. Acad. Sci. 2012. V. 82. N 3. P. 158–167.
3. Глушкова В.Б., Кравчинская М.В., Кузнецов А.К., Тихонов П.А. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов / под ред. Э.К. Келера. Л.: Наука, 1984. 176 с.
4. Kablov E.N., Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Marakhovskii P.S., Stolyarova V.L. Investigation of the physicochemical properties of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system for developing promising thermal barrier coatings // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. N 6. P. 914–923. doi: 10.1134/S0036023620060078.
5. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2012. N 5. С. 19–36.
6. 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. Т. 34. N 1. С. 34–40. doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-34-40.
7. Чубаров Д.А., Будиновский С.А. Выбор керамического материала для теплозащитных покрытий лопаток авиационных турбин на рабочие температуры до 1400°C // Тр. ВИАМ. 2015. N 4. С. 48–53.
8. Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. N 12. P. 2363–2388. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009.
9. Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems / ed. J.H. Beynon. Chichester: John Wiley, 1994. 434 p.

10. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Sokolova T. V. Thermodynamic approach for prediction of oxide materials properties at high temperatures // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. N 8. P. 1259–1264.

11. Vorozhtcov V.A., Kirillova S.A., Shilov A.L., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. The hafnia-based ceramics containing lanthana or samaria: Mass spectrometric study and calculation of the thermodynamic properties at high temperatures // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 29. P. 102952.

12. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B., Ilatovskaya M.O., Karachevtsev F.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics based on the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by the high-temperature mass spectrometric method // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2018. V. 32. N 9. P. 686–694. doi: 10.1002/rcm.8081.

13. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N., Medvedev P.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2020. V. 34. N 8. P. e8693. doi: 10.1002/rcm.8693.

14. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N. Mass spectrometric study of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system at high temperatures // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2021. V. 35. N 9. P. e9066. doi: 10.1002/rcm.9066.

15. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N. High-temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2022. V. 36. N 7. P. e9238.

16. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Karachevtsev F.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2019. V. 33. N 19. P. 1537–1546. doi: 10.1002/rcm.8501.

17. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Simonenko E.P.,

Simonenko N.P., Sakharov K.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 735. P. 2348–2355. doi: 10.1016/J.JALLCOM.2017.11.319.

18. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shilov A.L. Thermodynamic properties of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system at high temperatures // *Thermochim. Acta.* 2018. V. 668. P. 87–95. doi: 10.1016/J.TCA.2018.08.014.

19. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Ceramics based on the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems at high temperatures: Thermodynamics and modeling // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 252. P. 123240. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123240.

20. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Simonenko E.P., Simonenko N.P. Samarium zirconate: Thermodynamics and vaporization at high temperatures // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 27. P. 102200. doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102200.

21. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Karachevtsev F.N. Thermodynamics and vaporization of the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system studied by Knudsen effusion mass spectrometry // *J. Phys. Chem. Solids.* 2021. V. 156. P. 110156. doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110156.

22. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Karachevtsev F.N. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system studied by KEMS // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 794. P. 606–614. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.04.208.

23. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 2013. N 26. P. 4636–4644. doi: 10.1002/ejic.201300253.

24. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Y.I. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$

system // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2017. V. 31. N 13. P. 1137–1146. doi: 10.1002/rcm.7892.

25. Kablov E.N., Shilov A.L., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties in the Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system at high temperatures // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2022. V. 36. N 13. P. e9306. doi: 10.1002/rcm.9306.

26. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Y.I. Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the Gd_2O_3 - Y_2O_3 system at high temperatures // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2017. V. 31. N 6. P. 538–546.

27. Kablov E.N., Shilov A.L., Stolyarova V.L., Karachevtsev F.N., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Vorozhtcov V.A. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the Gd_2O_3 - ZrO_2 and Gd_2O_3 - HfO_2 systems studied by KEMS // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 908. P. 164575.

28. Bakradze M.M., Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Marakhovskii P.S., Stolyarova V.L. Physicochemical properties of Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 ceramics for the development of promising thermal barrier coatings // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. N 5. P. 789–797.

29. Доронин О.Н., Артеменко Н.И., Стехов П.А., Мараховский П.С., Столярова В.Л., Ворожцов В.А. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 для разработки перспективных теплозащитных покрытий // *Журнал неорганической химии.* 2022. V. 67. N 5. P. 653–660. doi: 10.31857/S0044457X22050063.

30. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. N 1. P. 60–80.

31. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G. Ti_3O_5 and V_2O_3 vaporization // *Glass Phys. Chem.* 2021. V. 47. N 1. P. 38–41.

32. Sidorov L.N., Shol'ts V.B. Mass spectrometric investigation of two-

component systems of complex vapour composition by the isothermal evaporation method // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1972. V. 8. N 5. P. 437–456. doi: 10.1016/0020-7381(72)80014-7.

33. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с.

34. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. The potential of the Wilson method in the calculation of the thermodynamic properties of oxide systems at high temperatures // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. N 9. P. 1396–1404. doi: 10.1134/S0036023621090163.

35. Kablov E.N., Folomeikin Y.I., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. Mass-spectrometric study of vaporization of high refractory ceramics // *Dokl. Phys. Chem.* 2015. V. 463. N 1. P. 150–153. doi: 10.1134/S0012501615070039.

УДК 678.8

**СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
В ГРАЖДАНСКОМ САМОЛЕТОСТРОЕНИИ**

В.Б. Литвинов¹, д.т.н.

**STATUS AND PROSPECTS FOR THE USE OF NEW
CONSTRUCTION MATERIALS AND TECHNOLOGIES
IN CIVIL AIRCRAFT INDUSTRY**

V. Litvinov¹

¹АО ОНПП «Технология им. А.Г. Ромашина»), г. Обнинск.

¹ORPE TECHNOLOGIYA State Research Centre of Russia

Аннотация

Широкое применение ПКМ в магистральном самолете МС-21 позволяет утверждать, что вся гамма технологий по переработке и изготовлению высоконагруженных агрегатов крыла и оперения, а также оснастки для их изготовления имеется в отечественном авиастроении. Рассмотрены дальнейшие шаги в части разработки новых материалов и технологий с целью дальнейшей экспансии новых ПКМ в планере самолета, в частности фюзеляжа и механизации крыла.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, автоклавное формование, инфузионные технологии, термопластичные связующие

Abstract

The widespread use of composite materials in the MC-21 mainline aircraft suggests that the entire range of technologies for processing and manufacturing highly loaded wing and tail units, as well as tooling for their manufacture, is available in the domestic aircraft industry. Further steps are considered in terms of the development of new materials and technologies with the aim of further expansion of new PCMs in the airframe, in particular the fuselage and wing mechanization.

За последние два десятилетия существенно претерпел изменения конструктивно-технологический облик гражданского самолетостроения в сторону более широкого применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) рис. 1. Предыдущее поколение гражданской техники как широкофюзеляжной (В-747, В-777, А-340, Ил-96) так и узкофюзеляжной (В-737, А320, Ту-204) применяла ПКМ в оперении, механизации крыла и различного вида обтекателях. Исключение составляют кессоны п киля и стабилизатора, которые представляют собой высоконагруженные элементы планера (вся линейка Boeing и Airbus).

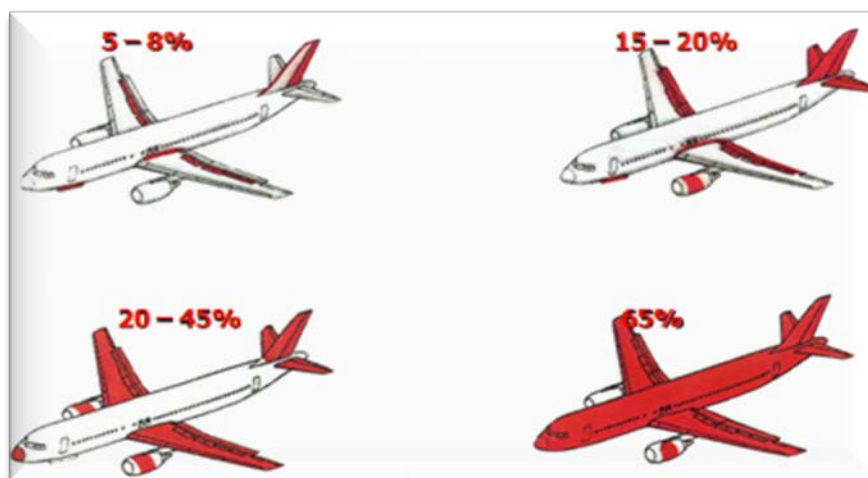


Рис. 1 – Тенденции в применении ПКМ в планере гражданского самолета

В новом поколении широкофюзеляжных самолетов планер изготовлен полностью из ПКМ (В-787 и А-350), и производится с темпом не менее 10 единиц в месяц. Что касается узкофюзеляжного магистрального самолета, то МС-21 первый, где кессоны крыла и оперения, а также центроплан выполнены из ПКМ.

Основной причиной этой тенденции является экономика всего процесса изготовления и эксплуатации воздушной авиационной техники, именно применение ПКМ позволяет улучшить ПЭРы (например при использовании крыла из углепластика), снизить себестоимость производства, улучшить потребительские свойства услуги (перевозка пассажиров).

Если касаться экономики процесса производства планера, то для авиационной техники предыдущего поколения, когда планер изготавливается из алюминиевых сплавов, то коэффициент использования материалов не превышает 5–8 %, и при выходе на крупносерийное производство требует существенных затрат на оборудование, логистику и длительного цикла производства. В табл. 1 приведены осредненные типовые данные для узкофюзеляжного планера типа В-737, А-320, или Ту-204, которые используют примерно одинаковые технологии и оборудование. Это касается и широкофюзеляжных самолетов выполненных из металлических материалов.

Таблица 1

Коэффициент использования материалов в планере самолета

Средний КИМ по планеру	5 – 8%
При массе планера (без шасси и двигателя)	10 – 16 тонн
Стружка весит	125 -200 тонн

Разработка МС-21 потребовал применения улучшенных ПКМ с повышенными характеристиками, нового класса оборудования, и разработки новых технологий для изготовления кессонов крыла, оперения(кессонов кия и стабилизатора) и центроплана. На первом этапе были использованы материалы западного производства (Hexcel, Cytac). Для изготовления кессонов кия и стабилизатора на предприятии было освоена технология автоматизированной выкладки лент из препрега для панелей кессонов со стрингерным набором, лонжеронов и нервюр с дальнейшим отверждением в автоклаве, а также все технологические процессы необходимые для обеспечения механообработки и контроля качества.

Причем технология изготовления длинномерных панелей кессонов со стрингерным набором в двух вариантах («co-bonding» и «co-curing»).

Технология и оборудование для изготовления центроплана и кессонов крыла путем автоматизированной выкладка сухих жгутов с дальнейшей пропиткой путем инфузии было освоено на предприятии ПАО «ОАК» «Аэрокомпозит».

Таким образом проект МС-21 позволил сделать важный шаг к переходу новой гаммы технологий и материалов в отечественном авиастроении.

Важнейшим элементом перехода к новым технологиям явилось освоение и эксплуатация на предприятии оснастки из углепластика для изготовления панелей кессонов кия и оперения изготовленной по инфузионным технологиям, что позволило говорить о замкнутом цикле производства высоконагруженных конструкций из ПКМ.

Следующим шагом стал переход на применение отечественных препрегов из углепластика для изготовления всех элементов кессонов кия и стабилизатора.

Как известно сегодня фюзеляжи из ПКМ изготавливаются для В-787 и А-350 – это широкофюзеляжные самолеты. Аналогичного решения для узкофюзеляжных самолетов нет.

Конструктивно-технологические решения по широкофюзеляжным самолетам из ПКМ разные, в случае В-787 это монолитные интегральные отсеки изготовленные намоткой препрегов из лент и жгутов, а А-350 это крупные длинномерные панелированные отсеки стрингерной конструкции изготовленные выкладкой препрегов из лент и жгутов со сборкой отсека на металлические шпангоуты рис. 2. В обоих решениях предполагается отверждение в автоклаве. Последние годы предпринимались попытки определиться с возможностью изготовления узкого фюзеляжа из ПКМ для нового поколения самолетов. Этому была посвящена европейская программа « МААХИМУС» с участием институтов отрасли (ЦАГИ, ВИАМ, НИАТ), которая не привела к каким-то конкретным результатам. Ведется разработка концепции изогридного фюзеляжа (ЦАГИ), с учетом того что это чисто отечественная технология нашедшая применение в космической отрасли.

Однако окончательного однозначного решения в этом вопросе нет.

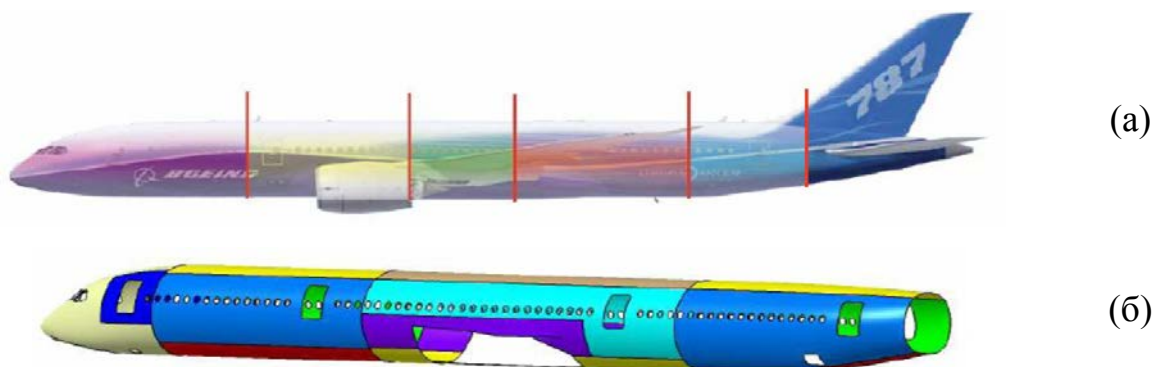


Рис. 2 – Решение для В-787(Ф1-Ф6) - Фюзеляж из монолитных цилиндрических секций (а);
Решение для А-350(Ф1-Ф4) - Фюзеляж из панелированных сборных секций (б)

Одним из путей повышения эффективности применения ПКМ в гражданских самолетах применительно к агрегатам механизации крыла и оперения является технология пропитки под давлением «Resine transfer moulding» (RTM) – или пропитка под давлением. Главное ее преимущество – возможность создания интегральной конструкции при одностадийном процессе, позволяющим в 1,5–2,0 раза снизить трудоёмкость изготовления,

резко сократить технологический цикл, и на 20–40 % увеличить коэффициент использования материалов. При этом себестоимость деталей и агрегатов может уменьшиться до 2-х раз, что особенно важно при больших объемах производства. При том, что и сама технология и материалы освоены в РФ и, в частности, на нашем предприятии, пока кроме опытных разработок и прототипов дело не пошло. Наиболее эффективным применением RTM представляется в элементах механизации крыла магистрального самолета (закрылки, интерцепторы, законцовки крыла и, возможно кессонах стабилизатора рис. 3.

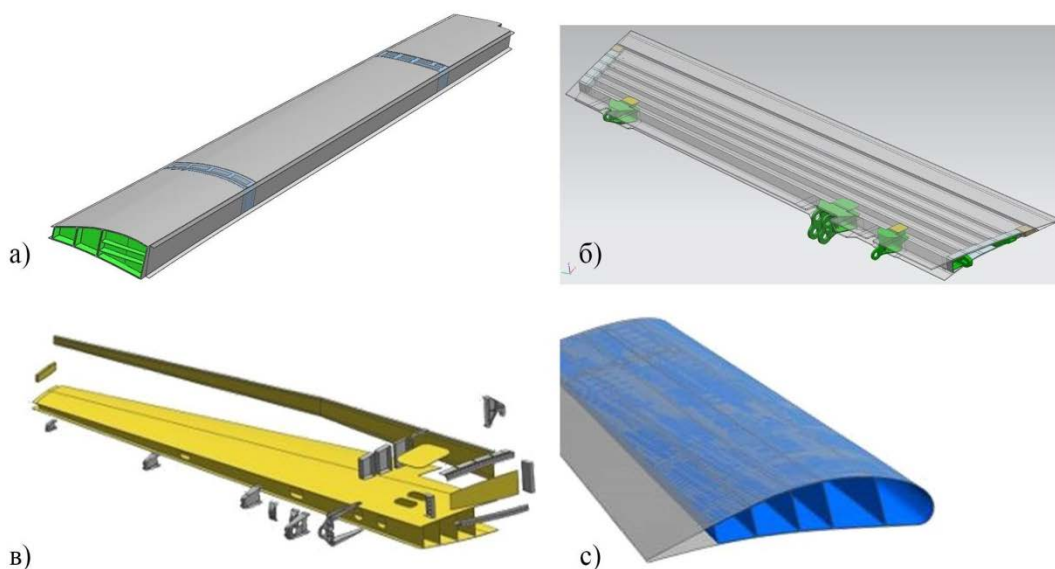


Рис. 3 – Концепции интегральных агрегатов механизации крыла (закрылок (а), секция интерцептора (б) и кессона стабилизатора(в), типовой профиль агрегатов(г)

Дальнейшее развитие в применении новых технологий и ПКМ, в том числе и для фюзеляжа, видится в применении ПКМ нового поколения на основе 3D-текстильных технологий и возможности использования термопластичных связующих. Это требует разработки базы данных по текстильным преформам в части геометрии и физико-механических свойств рис. 4, что позволит создать новый класс ПКМ и возможно новых технологий изготовления бесшовных заготовок и преформ.

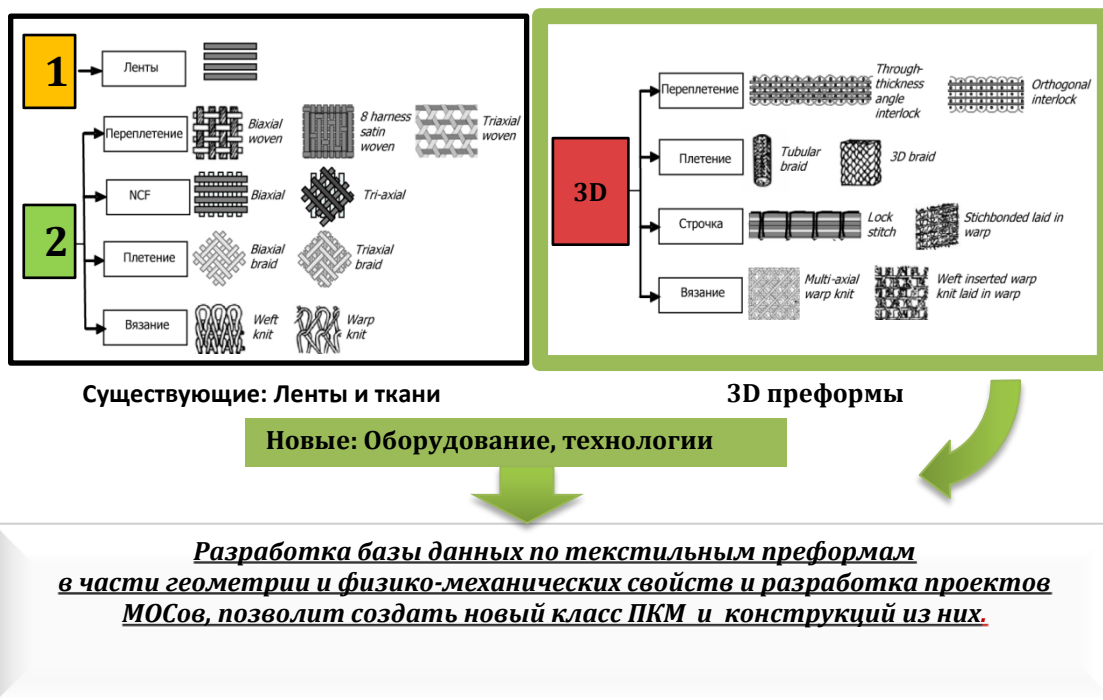


Рис. 4 – Новое поколение ПКМ

Весьма поучителен путь, по которому пошло автомобилестроение в части применения ПКМ на основе термопластичных связующих (компания SGL) когда весь силовой каркас автомобиля изготовлен из углепластика на основе термопластичных связующих. При этом следует иметь ввиду что на все наиболее востребованные термопластичные связующие табл. 2 имеются отечественные разработки.

Шесть классов наиболее часто используемых термопластов

- Поликарбонаты (ПК);
- Полиамиды (нейлон, полиамид-6, ПА-12);
- Полифениленсульфид (PPS);
- Полиэфиримид (PEI);
- Полиэфирэфиркетон (PEEK);
- Полиэфиркетонкетон (PEKK)

Поэтому препятствий по разработке новых технологий и оборудования по переработке и созданию конструкций на их основе нет. Достаточно обратить внимание на опыт Дорожной карты Европы по термоуглепластикам по которым компания «STELIA Aerospace» разрабатывает секции планера фюзеляжа чтобы оценить подобную конструкцию рис. 5. «STELIA Aerospace» изготовил обшивку путем автоматизированной выкладки углеродных волокон (AFP) с применением термопластичных матрицы (PEEK, PEKK, PPS) без применения автоклава. Была также разработана технология динамической индукционной сварки стрингеров.



Рис. 5 – Демонстратор элементов фюзеляжа фирмы STELIA Aerospace

Заключение

Для нового поколения гражданских самолетов необходимо формирование научно-технического задела в области проектирования, новых конструктивных решений, материалов, технологического обеспечения и создания прототипов планера нового поколения с высоким уровнем массового и технологического совершенства по отношению к имеющимся металлическим аналогам и имеющимся решениям по применению ПКМ.

Возможности использования новых технологий и ПКМ в гражданском самолетостроении далеко не исчерпаны.

Список литературы

1. Васильев В.В., Разин А.Ф. «Перспективы применения сетчатых композитных конструкций в гражданской авиации», «Полет», 2016. № 11, 12.
2. Литвинов В.Б. «О подходах в применении ПКМ в кессонах стабилизатора гражданских самолетов», Труды ЦАГИ им. проф. Н.Е. Жуковского, Выпуск 2782, Прочность конструкций летательных аппаратов, Москва. 2018.
3. Литвинов В.Б. «О тенденциях в применении ПКМ в гражданских магистральных самолетах», Труды ЦАГИ им. проф. Н.Е. Жуковского, Выпуск 2764, Прочность конструкций летательных аппаратов, Москва. 2017.
4. Литвинов В.Б., Михеев П.В., Шунаев В.П., «Проблемные вопросы прочности авиационных агрегатов из композиционных материалов, связанные с технологией», Конференция «Проблемы прочности авиационных конструкций» Новосибирск, СибНИА им С.А. Чаплыгина, 2011.
5. Дельбердиева О.А., Поляков Л.И., Шунаев В.П. «Сертификация композитных агрегатов механизации крыла и оперения самолетов Ту-204 и Ту-214 при внедрении углеродных препрегов фирмы «Hexcel»»,

Конференция «Проблемы прочности авиационных конструкций»
Новосибирск, СибНИА им С.А. Чаплыгина, 2011.

6. Litvinov V., Antonov F., Garber A. “An approach for permeability tensor determination for 3D-reinforced textile composites using resin transfer molding numerical modeling” Composite Week Leuven 11, L, 2013.

УДК 621.74

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ МАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ WC/FE С ПОВЫШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

А.В. Агаповичев¹, к.т.н.; В.В. Кокарева¹, к.т.н.;

Р.Р. Кяримов¹; Г.Е. Кржевицкий¹

DETERMINATION OF RATIONAL TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF SELECTIVE LASER FUSION OF WC/FE MATRIX COMPOSITE MATERIALS WITH IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES

Agapovichev A.V.^a, Kokareva V.V.^b,

Kyarimov R.R.^c, Krzhevickiy G.E.^d

^a agapovichev5@mail.ru, ^b charming_carrot@mail.ru,

^c rustam9395@mail.ru, ^d krzhevitskiy2016@mail.ru

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет)

¹Samara University

Аннотация

Развитие современной техники требует качественного улучшения технических характеристик машин и механизмов, которое может быть обеспечено только при условии создания и комплексного использования принципиально новых материалов. Композиционные материалы широко востребованы во многих отраслях промышленности, в особенности, в

аэрокосмической индустрии и медицине, поскольку позволяют создать конструкции, в которых сочетаются функциональные свойства составных материалов. Традиционно такие материалы получают методами литья или методами порошковой металлургии. Основными недостатками этих технологий является сложность синтеза высокоэффективных композиционных материалов с равномерно распределенными армирующими частицами, низкая плотность, слабая прочность и высокая склонность к растрескиванию, вызванная плохой смачиваемостью и большими остаточными напряжениями, возникающими из-за несоответствия коэффициента линейного расширения между армирующими частицами и матрицей.

В настоящей работе представлены результаты исследований по определению оптимальных технологических параметров сканирования карбида вольфрама с целью дальнейшего создания матричных композиционных материалов WC-Fe.

Ключевые слова:

селективное лазерное сплавление, композиционные материалы, WC, технологические параметры сканирования, механические свойства

Abstract

The development of modern technology requires a qualitative improvement in the technical characteristics of machines and mechanisms, which can be achieved only if fundamentally new materials are created and integrated. Composite materials are in great demand in many industries, especially in the aerospace industry and medicine, because they allow you to create structures that combine the functional properties of composite materials. Traditionally, such materials are obtained by casting or powder metallurgy methods. The main disadvantages of these technologies are the difficulty of synthesizing high-performance composite materials with uniformly distributed reinforcing particles,

low density, low strength, and a high tendency to crack due to poor wettability and high residual stresses arising from the mismatch of the coefficient of linear expansion between the reinforcing particles and the matrix.

This paper presents the results of studies to determine the optimal technological parameters for scanning tungsten carbide in order to further create matrix composite materials WC-Fe.

Keywords:

selective laser melting, composite materials, WC, technological parameters of scanning, mechanical properties

Введение

В настоящее время при разработке высоконагруженных деталей и конструкций все более возрастают интерес к композиционным материалам. Например, композиты на основе карбида вольфрама (WC) находят многочисленные применения благодаря удачному сочетанию физических и механических свойств (высокая температура плавления, высокая твердость, низкий коэффициент трения и химическая устойчивость к коррозии и окислению) [1]. Композиты на основе карбида вольфрама (WC) используются в различных отраслях промышленности: аэрокосмической, автомобильной, ядерной, оборонной и медицинской. Примерами применения WC могут служить: сопла ракетных двигателей, головки оружия (для проникновения в твердые поверхности), лопатки турбин для самолетов, штамповая оснастка и более мелкие инструменты, такие как полотна пил, сверла, подшипники, поршни и т. п. [2].

В последние годы все более широкое применение получают композиты с металлической матрицей [1, 2]. Традиционно такие материалы получают методами литья или методами порошковой металлургии. Основными недостатками этих технологий является сложность синтеза высокоэффективных композиционных материалов с равномерно

распределенными армирующими частицами, низкая плотность, слабая прочность и высокая склонность к растрескиванию, вызванная плохой смачиваемостью и большими остаточными напряжениями, возникающими из-за несоответствия коэффициента линейного расширения между армирующими частицами и матрицей [3].

Решить эти проблемы возможно путем использования аддитивных технологий (АТ), в частности технологии селективного лазерного сплавления (СЛС), для синтеза высокоэффективных композиционных материалов.

Селективное лазерное сплавление (Selective laser melting, SLM, СЛС) – одна из новых технологий аддитивного производства, использующая лазеры высокой мощности для создания трехмерных физических объектов за счет сплавления металлических порошков [4]. Процесс СЛС проходит внутри рабочей камеры, в которой поддерживается заданное давление и контролируется состав газовой среды, а также расположены технологическая оснастка, исходные порошковые материалы и формируемое изделие.

Технология СЛС представляет собой процесс, на который влияет большое число параметров. Основные технологические параметры СЛС принято разделять на четыре группы: параметры лазера, параметры сканирования, параметры материала, параметры атмосферы [5]. Основными параметрами сканирования (рисунок 1), влияющими на качество синтезируемого материала, являются: мощность лазерного излучения P , Вт; скорость сканирования V , мм/с; шаг сканирования h , мкм; толщина слоя t , мкм и тип стратегии сканирования.

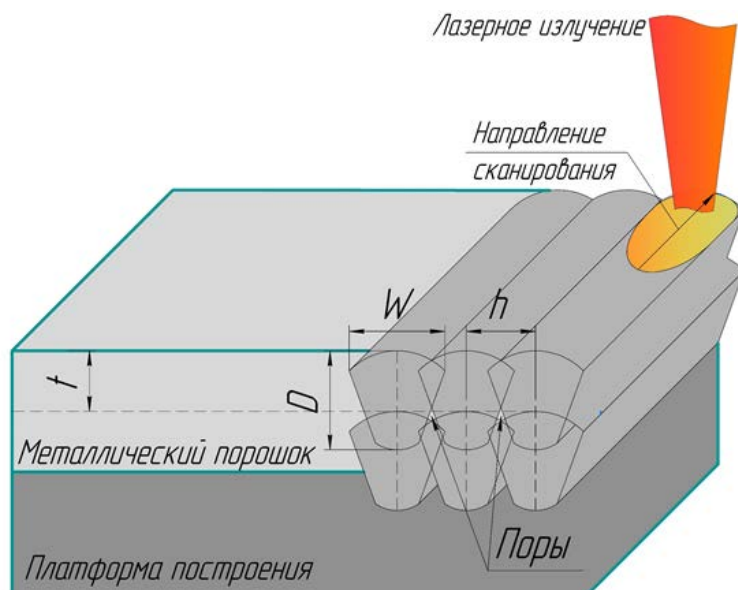


Рис. 1 – Основные параметры сканирования

На основе литературного анализа можно сделать вывод о том, что высокая твердость композитов в основном связана с твердой фазой (в нашем случае WC), а пластичность и ударная вязкость зависит от фазы металлического связующего [6]. В связи с тем, что скорость охлаждения при СЛС значительно выше чем при литье, то после обработки ожидается образование микроструктуры материала обеспечивающей повышенные свойства материала.

Методика исследования и оборудование

Исходный материал

В качестве исходного материала использовался порошок карбида вольфрама с никелем (WC-20Ni). Ni способствует формированию аустенита, что приводит к повышению ударной вязкости материала [7]. Порошок характеризуется правильной сферической формой и гранулометрическим распределением в диапазоне от 15 до 45 мкм. Результаты микрорентгеноспектрального исследования морфологии и химического состава порошка представлены на рисунке 2 и в таблице 1.

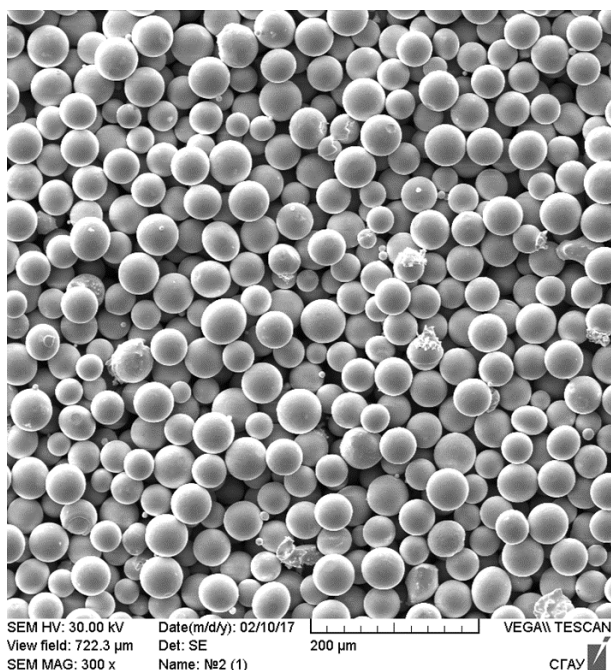


Рис. 2 – Исследование морфологии порошка карбида вольфрама с никелем (WC-20Ni)

Таблица 1

Результаты анализа элементного состава порошка карбида вольфрама с никелем (WC-20Ni)

Массовая доля элементов, %	
WC	Ni
79,89	20,11

Технологические параметры сканирования

Технологические параметры сканирования подбираются индивидуально для каждой используемой марки материала и гранулометрического состава порошка. Основным технологическим параметром сплавления порошка является плотность энергии сплавления E , которая определяется по зависимости:

$$E = \frac{P}{V \cdot h \cdot t}, \quad (1)$$

где P – мощность лазерного излучения; V – скорость сканирования; t – шаг сканирования; h – толщина слоя. Параметр E часто используется для

сравнения физико-механических свойств материала, синтезированного при различных технологических параметрах сканирования.

Исследование влияния технологических параметров сканирования на механические свойства материала осуществлялось путем изготовления образцов размерами $5 \times 5 \times 5$ мм с использованием различных технологических параметров сканирования для каждой полосы (таблица 2). Образцы изготавливались на аддитивной установке SLM 280 в среде защитного газа.

Таблица 2

Используемые технологические параметры сканирования.

№ режима	Мощность лазерного излучения P, Вт	Скорость сканирования V, мм/с	Шаг сканирования h мм	Толщина слоя, t мм	Плотность энергии E, Дж/мм ³
1	100	500	0,12	0,05	33,33
2	150	500	0,12	0,05	50,00
3	200	500	0,12	0,05	66,67

Экспериментальная часть

Общий вид образцов изготовленных с использованием различных технологических параметров сканирования представлен на рисунке 3. На рисунке 4 представлены результаты исследования твердости и плотности полученных образцов. Наблюдается существенная связь между значениями твердости и плотности материала. Так при низкой плотности энергии $33,33 \text{ Дж/мм}^3$ твердость и относительная плотность материала составили 30 HRC и 87 % соответственно. С увеличением плотности энергии до 50 Дж/мм^3 наблюдается увеличение твердости и плотности материала до 37 HRC и 93 % соответственно. Максимальная твердость и плотность, в исследуемом диапазоне технологических параметров сканирования, получена при плотности энергии $66,67 \text{ Дж/мм}^3$ – 43 HRC и 95% соответственно.



Рис. 3 – Общий вид образцов

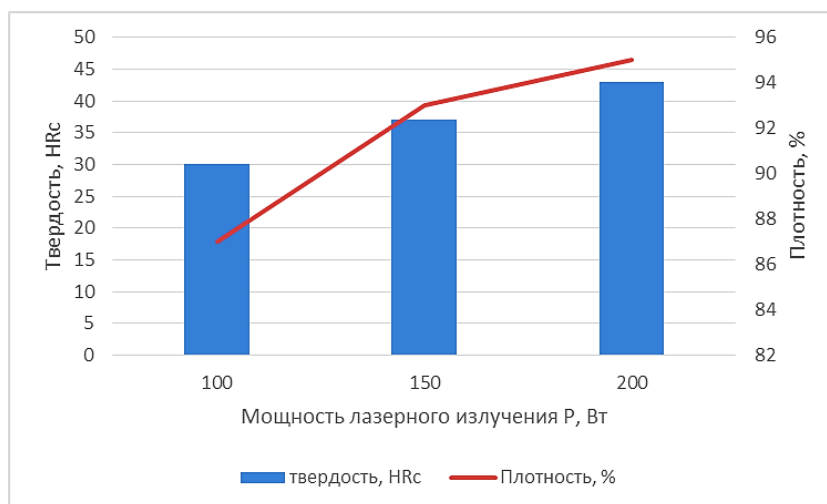


Рис. 4 – Влияние технологических параметров сканирования на твердость и плотность материала

Выводы

Полученные результаты свидетельствуют о том, что технология СЛС может быть использована для изготовления новых матричных композиционных материалов с повышенными механическими свойствами. Установлено, что с увеличением плотности энергии наблюдается увеличение твердости и плотности материала. Максимальная твердость и плотность, 43 HRC и 95 % соответственно, получена при плотности энергии 66,67 Дж/мм³.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-23-00849).

Список литературы

1. Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Мельник Ю.И., Шотин С.В., Нохрин А.В. Электроимпульсное плазменное спекание наноструктурированного карбида вольфрама и твердых сплавов на его основе // Физика твёрдого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 2 (2). С. 115–119.
2. Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Бинчуров А.С., Ясинский В.Б., Карпов И.В., Лепешев А.А., Хасанов О.Л., Двилис Э.С. Разработка эффективных путей управления структурой и свойствами твердосплавных композитов, модифицированных наночастицами // Журнал сибирского федерального университета. серия: техника и технологии. 2014. С. 270–289.
3. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Заводов А.В., Ефимочкин И.Ю. Формирование структуры твердых сплавов на основе системы WC–Co с субмикронным зерном в присутствии ингибирующих добавок // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2020. № 4-5. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-89-99.
4. Агаповичев А.В., Кокарева В.В., Алексеев В.П., Смелов В.Г. Исследование структуры и механических свойств образцов, производство селективного лазерного сплавления из порошка Черные металлы. 2021. № 1. С. 67–71. DOI: 10.17580/chm.2021.01.10.
5. Агаповичев А.В., Хаймович А.И., Кокарева В.В., Смелов В.Г. Определение рациональных технологических параметров селективного лазерного сплавления порошка алюминиевого сплава AlSi10Mg //

Перспективные материалы. 2021. № 10. С. 65–73. DOI: 10.30791/1028-978X-2021-10-65-73.

6. Ziqi Xu, Ye Tian, Xiaomei Liu, Rui Yang, Hua Li, Xiuyong Chen. Microstructure evolution of the laser surface melted WC-Ni coatings exposed to cavitation erosion // Tribology International. 2022. No. 173. P. 65–73. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107615>.

7. Ханья Ч. Ф., Чжан С. Д., Сунья И. Ф. Микроструктура и свойства композитных покрытий Ni–Fe–Cr–B–Si/WC, полученных вакуумным плакированием // Прочность и пластичность. 2019. Т. 120. № 9. С. 980–989. DOI: 10.1134/S0015323019090043.

УДК 541.64 + 678.745.32

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К КОНТРОЛИРУЕМОМУ СИНТЕЗУ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ПРЕКУРСОРОВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

И.Д. Гришин¹, д.х.н.; С.А. Стахи¹, к.х.н.;

Д.Ф. Гришин¹, д.х.н., член-корреспондент РАН

NEW APPROACHES TO CONTROLLED SYNTHESIS OF POLYACRYLONITRILE PRECURSORS OF CARBON FIBER

I.D. Grishin¹; S.A. Stakhi¹; D.F. Grishin¹

¹ *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

¹ *Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod*

Аннотация

Предложены оригинальные подходы к проведению синтеза гомо- и сополимеров акрилонитрила как прекурсоров для производства углеродного волокна в условиях контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома, связанные с использованием тантемного катализа и бинарного инициатора.

Ключевые слова:

(со)полимеры акрилонитрила, контролируемый синтез, металлокомплексный катализ

Annotation

Original approaches to the synthesis of homo- and copolymers of acrylonitrile as precursors for the production of carbon fiber under conditions of

controlled radical polymerization by the atom transfer mechanism, associated with the use of tandem catalysis and binary initiator, are proposed.

Keywords:

acrylonitrile (co)polymers, controlled synthesis, metal complex catalysis

Реферат

Предложен новый эффективный подход к синтезу (со)полимеров акрилонитрила в условиях контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. Новизна предложенного подхода заключается в использовании тандемного катализа с одновременным участием двух комплексов меди (I) с азотсодержащими хелатными лигандами - трис(2-пиридилметил)амином и трис[2-(диметиламино)этил]амином, в сочетании с бифункциональным инициатором - этиленгликоль-бис(2-бромоизобутиратом). Разработанная методика позволяет добиться высоких степеней превращения мономера, относительно узкого молекулярно-массового распределения ($M_w/M_n < 1.5$) и высоких значений среднечисленных молекулярных масс синтезированных (со)полимеров акрилонитрила (более 100 кДа). Полимерные образцы подобного рода представляют интерес в качестве прекурсоров высокопрочных углеродных волокон.

Введение

Полимеры являются важнейшими конструкционными материалами 21 века. Неслучайно, в течение двух последних десятилетий темпы роста мирового потребления полимерных материалов значительно опережают темпы роста мирового производства промышленной продукции. При этом важная роль придается синтезу полимеров с заранее заданными свойствами и характеристиками. Среди них особое место занимают углепластики – уникальный конструкционный материал, имеющий исключительно важное, в

том числе стратегическое значение. Основным сырьем для производства качественного высокопрочного углеволокна, на основе которого получают углепластики, являются сополимеры акрилонитрила (АН) с другими акриловыми мономерами, содержащими функциональные группы в своем составе и характеризующихся четко заданными молекулярно-массовыми характеристиками, в том числе высокой молекулярной массой (ММ) и низкой полидисперсностью, а также композиционной однородностью [1–3]. В этой связи для направленного синтеза таких полимеров как прекурсоров для получения высококачественного углеволокна (ПАН-прекурсор) особое значение приобретает использование методов контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома (в зарубежной литературе Atom Transfer Radical Polymerization, **ATRP**) [4, 5].

С целью разработки эффективных методов получения ПАН-прекурсоров нами исследованы особенности гомо- и сополимеризации АН в присутствии медьсодержащих катализаторов, получаемых непосредственно в процессе синтеза полимеров из бромида меди (I) и хелатных азотсодержащих лигандов. Выбор соединений меди для катализа полимеризации обусловлен их широким применением в процессах контролируемого синтеза макромолекул в режиме «живых» цепей, вследствие доступности данного металла и легкости протекания окислительно-восстановительных превращений с их участием [1, 4-6].

Материалы и методы

Диметилсульфоксид и диметилформамид, использованные в качестве растворителей, сушили над гидроксидом натрия, перегоняли при пониженном давлении и хранили в темной посуде. Бромид меди (I) (Aldrich, Китай), 2, 2'-бипиридин (bpy) (Aldrich, США), трис(2-пиридинометил)амин (ТПМА) (Aldrich, США) и трис[2-(диметиламино)этил]амин (Me₆NREN) (Aldrich, США) являются коммерческими продуктами и были использованы

без дополнительной очистки. Акрилонитрил перегоняли в атмосфере аргона над гидридом кальция. Очистку метилакрилата (МА) от ингибитора проводили путем многократного промывания 10%-м водным раствором щелочи, сушили над хлоридом кальция, затем над гидридом кальция. Перед использованием дополнительно очищали переконденсацией при пониженном давлении. Диметилитаконат (Aldrich, Швейцария) являлся коммерческим продуктом и был использован без дополнительной очистки. Этил-2-бромизобутират (EBiB) и четыреххлористый углерод -коммерческие продукты (Aldrich, Китай). Физико-химические константы всех использованных соединений соответствовали литературным данным [7, 8]. Бинарный инициатор - этиленгликоль-бис(2-бромизобутират), синтезирован по прописи [9].

Методика проведения сополимеризации и анализа синтезированных сополимеров описана в работе [10].

Результаты и обсуждение

Известно [1, 4, 11], что одним из недостатков контролируемой радикальной полимеризации, как наиболее эффективного метода синтеза полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, являются относительно низкие скорости процесса, обусловленные тем, что значительную часть времени полимерная цепь находится в «спящем» состоянии, а металлокомплекс – в окисленной неактивной форме. С целью увеличения скорости синтеза макромолекул, а также повышения степени контроля над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров был разработан оригинальный подход, основанный на проведении гомо- и сополимеризации акрилонитрила в присутствии двух разных катализаторов, отличающихся своей активностью. Оказалось, что одновременное присутствие в системе активного металлокомплекса, обеспечивающего быструю генерацию активных частиц вместе с металлокомплексом,

способным к быстрой деактивации растущих цепей, позволяет повысить скорость полимеризации и снизить долю реакций квадратичного обрыва цепи. В качестве катализаторов, одновременно присутствующих в системе, были выбраны комплексы CuBr(I) с bpy , ТПМА и Me_6TREN [10]. Восстанавливающим агентом выступала глюкоза.

Предложенный подход, основанный на одновременном введении в систему двух металлосодержащих катализаторов, был изначально применен в процессе гомополимеризации АН.

Из сравнения данных, приведенных в таблице 1, следует, что одновременное присутствие в системе комплексов меди с азотсодержащими полидентатными лигандами позволяет увеличить скорость полимеризации по сравнению с системой, содержащей лишь один из металлокомплексов при сохранении контроля над процессом. Наиболее перспективной системой для получения узкодисперсного ПАН и проведения процесса до высоких степеней конверсии обладает композиция $\text{CuBr}/(\text{bpy}+\text{ТПМА})$, позволяющая достичь степени превращения мономера более 90 % за 100 часов. Каталитические системы, содержащие Me_6TREN , характеризуются большей активностью с точки зрения достижения высоких значений конверсии за короткий промежуток времени. В то же время, полимеризация в присутствии данных систем характеризуется затуханием и некоторым снижением степени контроля на глубоких степенях превращения, что отражается в уширении молекулярно-массового распределения полученных образцов. Таким образом, наиболее эффективной с точки зрения достижения высоких степеней превращения является композиция $\text{CuBr}/(\text{ТПМА}+\text{bpy})$. В свою очередь, системы, содержащие Me_6TREN , являются привлекательными с целью быстрого (~ 9 часов) достижения высоких значений конверсии в рассматриваемых условиях.

Таблица 1

Результаты экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Растворитель – ДМСО. $[\text{АН}] : [\text{EViB}] : [\text{CuBr}] : [\text{L}_1] : [\text{L}_2] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] = 900 : 1 : 0,24 : 1,2 : 1,2 : 1,2$ (мол.)

Лиганд(ы)	Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_w/M_n
ТПМА	9	34	17400	1,34
	100	82	40300	1,56
Me_6TREN	9	55	38000	1,68
	100	60	40600	1,73
bpy	9	13	7000	1,45
	100	20	9000	1,39
bpy + ТПМА	9	23	11900	1,21
	100	93	39400	1,41
ТПМА + Me_6TREN	9	73	51300	1,42
	100	70	39000	1,80
Me_6TREN + bpy	9	71	51100	1,46
	100	76	48400	1,69

Исследование варьирования соотношения лигандов показало, что введения 20 мол. % Me_6TREN в полимеризационную смесь достаточно для увеличения скорости полимеризации АН по сравнению с системой CuBr/ТПМА. При этом уровень контроля над процессом остается сравнительно высоким. Увеличение исходной концентрации Me_6TREN приводит к некоторому снижению контроля молекулярно-массовых характеристик. В случае повышения исходного мольного содержания Me_6TREN в лигандной смеси до 80 % предельная конверсия мономера не превышает 65 %. Замедление процесса, наблюдаемое при данном мольном соотношении, может быть связано с высокой реакционной способностью медного комплекса с Me_6TREN в реакции активации катализатора. Это приводит к генерации большого количества растущих радикалов на начальных стадиях процесса, что способствует возрастанию вклада бимолекулярного обрыва и снижению числа «живых» цепей, способных к дальнейшему росту. Об этом же свидетельствует и возрастание коэффициента полидисперсности.

Таблица 2

Результаты экспериментов полимеризации акрилонитрила в присутствии каталитической системы на основе CuBr с различным соотношением лигандов.
 $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – ДМСО. [EViB] : [АН] : [L₁,L₂] : [Cu(I)] : [C₆H₁₂O₆] = 1 : 900 : 2 : 0,24 : 1,2 (мол.)

Система	Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _w /M _n
ТПМА : Me ₆ TREN (4:1)	9	61	35000	1.42
	40	78	40600	1.66
ТПМА : Me ₆ TREN (1,5:1)	9	69	40900	1.58
	40	79	41800	1.76
ТПМА : Me ₆ TREN (1:1,5)	9	74	46800	1.89
	100	73	38700	1.88
ТПМА : Me ₆ TREN (1:4)	9	63	42300	1.97
	100	62	35500	1.89

С учетом того, что полимеры, находящие применение в производстве высокопрочного углеволокна, должны иметь достаточно высокие значения ММ, представилось интересным оценить возможность применения разработанной системы для получения образцов ПАН с более высокими значениями молекулярной массы. Полимеризация проводилась при соотношении мономер: инициатор = 4000 : 1 в присутствии EViB и CCl₄ как инициаторов. Показано, что использование CCl₄ в качестве инициатора позволяет синтезировать образцы с большей ММ, по сравнению с полимеризацией, инициируемой EViB (таблица 3).

Таблица 3

Результаты экспериментов по полимеризации АН в присутствии каталитической системы CuBr/(ТПМА+Me₆TREN). $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – ДМСО. ТПМА : Me₆TREN = 4 : 1. [I] : [АН] : [L₁,L₂] : [Cu(I)] : [C₆H₁₂O₆] = 1 : 4000 : 2 : 0,24 : 5 (мол.)

Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _w /M _n
I – этил-2-бромизобутират (EViB)			
10	16	41200	1.36
20	23	57400	1.33
30	31	74400	1.30
70	38	83200	1.40
I – CCl ₄			
10	19	47200	1.50
30	45	66900	1.39
45	62	87000	1.33
100	55	89400	1.32

Таким образом, каталитическая система на основе бромида меди и смеси азотсодержащих лигандов (ТПМА и Me_6TREN) в соотношении 4 : 1 перспективна в плане получения высокомолекулярных образцов полиакрилонитририла.

Для выявления механизма влияния лигандов на особенности протекания процесса полимеризации были проведены электрохимические исследования комплексов меди с исследуемыми лигандами методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). С учетом того, что процесс перехода Cu(I)/Cu(II) является обратимым, во избежание окисления комплекса меди в низшей степени окисления и образования кислородсодержащих продуктов, эксперимент проводился в присутствии CuBr_2 в качестве исходного соединения.

Согласно полученным данным (таблица 4), комплекс $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ характеризуется самым низким потенциалом окисления, что свидетельствует о высокой активности данного комплекса в качестве восстанавливающего агента. Добавление Me_6TREN к комплексу $\text{CuBr}_2/\text{ТПМА}$ приводит к постепенному изменению окислительного потенциала Cu(I)/Cu(II) . Интересно, что при введение первой порции Me_6TREN наблюдается уменьшение потенциала анодного пика на 10 мВ, в то время как катодный сигнал не изменяется. Уменьшение потенциала катодного пика становится заметным лишь при добавлении эквимольного количества Me_6TREN и ТПМА.

Таблица 4

Результаты электрохимических измерений комплексов меди. Значения потенциалов были определены относительно $\text{Ag}|\text{Ag}^+$. Скорость развертки – 100 мВ/с. Фоновый электролит – $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Br}]$ (0.1 М). $[\text{CuBr}_2] = 0.007 \text{ М}$; $[\text{ТПМА}]_0 = 0.007 \text{ М}$. Растворитель – ацетонитрил

Кривая на рисунке 10	$[\text{ТПМА}] : [\text{Me}_6\text{TREN}]$	E_{pc} , мВ	E_{pa} , мВ	$E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}$, мВ	$(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$, мВ
1	1:0	-560	-530	70	-595
2	1:0.33	-560	-540	80	-600
3	1:0.66	-560	-670	110	-615
4	1:1	-570	-690	120	-630
5	1:1.3	-590	-710	120	-650
-	0:1	-610	-695	85	-653

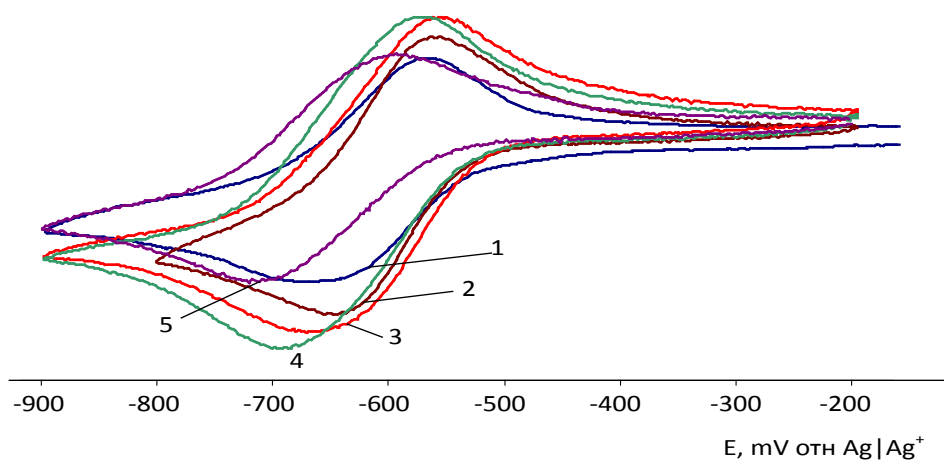
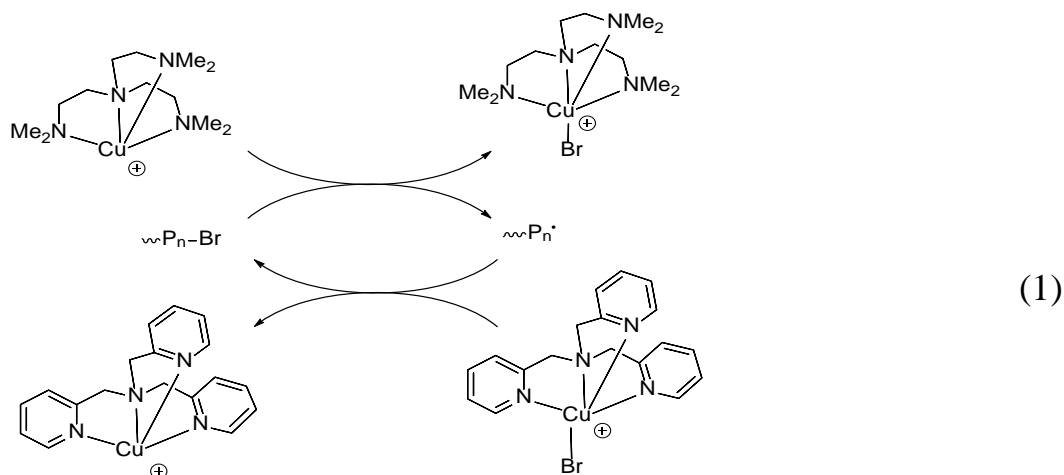


Рис. 1 – Кривые ЦВА, зарегистрированные для смеси $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{TREN}/\text{ТПМА}$ в среде ацетонитрила. Условия исследования приведены в табл.4

Важной особенностью, обнаруженной в ходе электрохимического исследования системы $\text{CuBr}/\text{ТПМА}/\text{Me}_6\text{TREN}$, является зависимость разницы между анодным и катодным пиками на кривой ЦВА от соотношения лигандов. Вероятным объяснением наблюдаемого эффекта является равновесие между окисленной и восстановленной формами двух металлокомплексов. Катодный пик на кривой ЦВА соответствует восстановлению комплекса $\text{CuBr}_2/\text{ТПМА}$ в связи с его высокой окислительной способностью. Напротив, анодный процесс начинается с окисления комплекса $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{TREN}$, обладающего самой высокой восстанавливающей активностью, среди рассматриваемых.

Подобные процессы протекают и в полимеризационной системе. Комплекс $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{TREN}$, обладая высокой донорной способностью,

выступает в качестве активатора, в то время как $\text{CuBr}_2/\text{ТПМА}$, являясь более сильным окислителем, играет роль деактиватора, который обратимо останавливает процесс полимеризации (схема 1). В результате процессы активации и деактивации металлокомплекса протекают быстрее, что способствует повышению контроля над процессом полимеризации и его скоростью.



Предложенный механизм предполагает участие обоих комплексов меди в полимеризации. Один металлокомплекс является активатором, а второй – деактиватором процесса.

Таким образом, одновременное использование двух лигандов в процессах радикальной полимеризации по механизму с переносом атома, катализируемых комплексами меди, может рассматриваться как один из способов повышения скорости процесса и степени контроля над ним. В ходе полимеризации, небольшое количество высокоактивного комплекса быстро активирует процесс, генерируя растущие радикалы, в то время как комплекс-деактиватор, взятый в большем количестве, переводит цепи в неактивное состояние, предотвращая их бимолекулярный обрыв с сохранением контроля над процессом полимеризации.

В последние годы в качестве прекурсоров для производства высокопрочного углеволокна, как правило, применяются тройные сополимеры на основе АН [12, 13]. В плане исследования возможности

получения подобных сополимеров с использованием разработанных нами каталитических систем были изучены особенности терполимеризации АН, метилакрилата и диметилитаконата (ДМИ).

Таблица 5

Результаты экспериментов по терполимеризации акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом. Температура – 60 °С. Растворитель – ДМСО. [АН] : [МА] : [ДМИ] = 1 : 0,02 : 0,01 (мол.)

Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{th} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
[АН] : [CCl ₄] : [CuBr] : [C ₆ H ₁₂ O ₆] : [Me ₆ TREN] : [ТПМА] = 1900 : 1 : 0.2 : 2 : 0.45 : 1.75 (мол.)				
10	20	31.3	20.2	1.50
35	53	58.0	53.4	1.39
50	54	58.8	54.4	1.38
75	57	64.0	57.5	1.34
[АН] : [EViV] : [CuBr] : [C ₆ H ₁₂ O ₆] : [Me ₆ TREN] : [ТПМА] = 1900 : 1 : 0.2 : 2 : 0.45 : 1.75 (мол.)				
10	46	57.3	51.9	1.47
30	54	69.6	61.0	1.59
65	61	71.9	68.9	1.72
100	63	78.1	71.1	1.66

Полученные данные (табл. 5) свидетельствуют о том, что предложенные бинарные каталитические системы позволяют получать терполимеры на основе акриловых мономеров в контролируемом режиме. Использование EViV в качестве инициатора способствует более высокой скорости процесса, чем применение CCl₄ для инициирования полимеризации, особенно на начальном этапе. Применение же четыреххлористого углерода позволяет получать образцы с более узким молекулярно-массовым распределением. Так, параметр полидисперсности образцов на высоких степенях превращения не превышает 1.4.

Анализ полученных образцов ПАН-МА-ДМИ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) подтверждает положительное влияние введения МА и ДМИ в рассматриваемых концентрациях на протекание процесса циклизации и экзотермический эффект, возникающий в течение термической обработки ПАН-прекурсора.

Показано, что образец тройного сополимера ПАН-МА-ДМИ характеризуется снижением температур начала циклизации и максимума кривой ДСК (рис. 2). Одновременное введение МА и ДМИ в структуру полимера на основе ПАН приводит к равномерному протеканию экзотермического процесса и снижению его общего теплового эффекта.

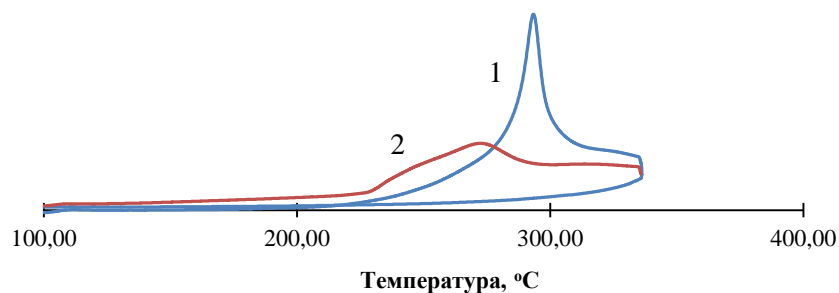


Рис. 2 – Кривые ДСК зарегистрированные для гомополимера АН (1) и тройного сополимера ПАН-МА-ДМИ (2)

Таким образом, использование тройных сополимеров ПАН-МА-ДМИ как ПАН-прекурсора может способствовать получению высокопрочного углеродного волокна на их основе.

Как указывалось выше, одним из важных требований, предъявляемых к ПАН-прекурсорам углеродных волокон, является высокое значение ММ. С целью повышения значения молекулярной массы получаемых образцов было предложено использовать бифункциональный инициатор - этиленгликоль-бис(2-бромизообутират) (**2f-BiB**), который способен обеспечить одновременный рост полимерной цепи в двух направлениях, что позволило получить гомо- и сополимеры акрилонитрила со значением молекулярной массы выше 100 кДа (табл. 6).

Таблица 6

Результаты экспериментов по гомо и сополимеризации АН в присутствии 2f-BiB. T = 60 °C. Растворитель – ДМСО. [ТПМА] : [Me₆TREN] = 4:1. [2f-BiB] : [M] : [2L] : [Cu(I)] : [C₆H₁₂O₆] = 1 : 4000 : 2 : 0,24 : 5 (мол.)

Время, ч	Мономер (мономерная смесь)							
	АН				[АН]:[МА]:[ДМИ]=97:2:1			
	Конв., %	M _n	M _{th}	M _w /M _n	Конв., %	M _n	M _{th}	M _w /M _n
10	28	75100	59400	1.31	27	64000	57300	1.48
30	56	113900	118900	1.44	37	86800	78500	1.43
70	67	124300	142200	1.52	52	98100	110400	1.48
100	80	143400	169800	1.44	62	100400	131600	1.55

Примечательно, что применение указанного инициатора дает возможность проводить полимеризацию до глубоких степеней превращения мономера за меньшее время по сравнению с монофункциональными аналогами. Процесс характеризуется постоянной концентрацией радикальных частиц, что типично для контролируемой полимеризации, и высоким выходом конечного продукта. Следует отметить, что введение сомономеров приводит к небольшому замедлению процесса и снижению степени контроля над ним по сравнению с гомополимеризацией АН. Вместе с тем линейный рост ММ с конверсией, а также линейная зависимость $\ln(M_0/M)$ от времени и хорошее соответствие экспериментально определенной ММ с теоретически рассчитанными значениями позволяют говорить о высокой степени контроля над процессом полимеризации.

Исходя из результатов проведенных исследований, можно сделать вывод, что предложенная каталитическая система, содержащая различные азотсодержащие лиганды (ТПМА и Me₆TREN), в сочетании с бифункциональным инициатором является весьма эффективной в плане направленного синтеза ПАН-прекурсора. Разработанный подход позволяет добиться получения полимеров с высоким выходом за относительно небольшой промежуток времени при сохранении высокой степени контроля над молекулярно-массовыми характеристиками (со)полимеров. Указанные достоинства делают данную систему перспективной в плане практического применения для производства волокон-предшественников высокопрочного углеродного волокна.

Заключение

Таким образом, нами предложены новые эффективные каталитические системы для проведения контролируемой радикальной гомо- и сополимеризации акрилонитрила с переносом атома, содержащие в своем составе два различных по строению комплекса бромида меди (I) с хелатными азотсодержащими лигандами: трис(2-пиридилметил)амином и трис[2-(диметиламино)этил]амином («тандемный» катализ). Установлено, что одновременное присутствие в системе двух металлокомплексов позволяет достичь более высоких скоростей полимеризации и лучшего контроля над молекулярно-массовым распределением синтезируемых образцов по сравнению с системами, содержащими лишь один из них.

Использование тандемного катализа в сочетании с бифункциональным инициатором на основе этиленгликоль-бис(2-бромизообутирата) дает возможность проводить процесс (со)полимеризации до глубокой конверсии (более 90 %). При этом синтезированные полимеры характеризуются высокими значениями среднечисленных молекулярных масс (более 100 кДа) и относительно низкой полидисперсностью ($M_w/M_n < 1.5$).

Предложенный метод технологичен и несложен в аппаратурном оформлении (возможно проведение синтеза в обычных стеклянных колбах и реакторах), базируется на использовании доступных катализаторов и инициаторов, эффективно протекает при невысоких температурах.

Статья подготовлена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Matyjaszewski K. Advanced materials by atom transfer radical polymerization // *Advanced Materials*. 2018. V.30. Article number 1706441. DOI: 10.1002/adma.201706441.

2. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Контролируемый синтез гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила в условиях радикального инициирования // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 7. С. 712–736. DOI: 10.1070/RCR4476.

3. Беркович А.К., Сергеев В.Г., Медведев В.А., Малахо А.П. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 63 с.

4. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Современные тенденции контролируемого синтеза функциональных полимеров: фундаментальные аспекты и практическое применение // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 2. С. 231-264. DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR4964>.

5. Corrigan N., Jung K., Moad G., G.J. Hawker, K. Matyjaszewski, C. Boyer Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications // Progress in Polymer Science. 2020. V. 111. Article number 101311. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101311>.

6. Jingjing Liu, Bin Liu. Living cell-mediated *in-situ* polymerization for biomedical applications // Progress in Polymer Science. 2022. V. 129. Article number 101545. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101545>.

7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: ИЛ, 1958. 520 с.

8. Мономеры: сборник статей. ч.1. / Ред. В.В. Коршак. М.: ИЛ, 1951. 240 с.

9. Zhang C., Ling J., Wang Q. Radical Addition-Coupling Polymerization (RACP) toward periodic copolymers // Macromolecules. 2011. V.44. № 22. P.8739–8743. DOI:10.1021/MA201843N.

10. Grishin I.D., Stakhi S.A., Kurochkina D.Yu., Grishin D.F. Controlled copolymerization of acrylonitrile with methyl acrylate and dimethyl itaconate via

ARGET ATRP mechanism // Journal Polymer Research. 2018. V. 25. N 261.
<https://doi.org/10.1007/s10965-018-1653-9>.

11. Grishin D.F., Grishin I.D. Mechanisms of Polymerization. Chapter II in monograph: “Polymeric Materials for Clean Water”. Springer. 2019. P. 7–58.
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-00743-0>.

12. Dong Won Cho, Sung Chul Hong Synergistic effect of comonomers on the thermal oxidative stabilization of polyacrylonitrile copolymers for carbon materials Polym. Degr. Stab. 2019. V. 161. P. 191–197.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.027>.

13. Grishin D.F., Grishin I.D. Controlled synthesis of acrylonitrile-based polymers for carbon fiber production // Fibre Chemistry. 2019. V. 50. N 6. P.514-523. DOI 10.1007/s10692-019-10021-8.

УДК 678

**МАТЕРИАЛЫ, ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ
НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ
ДЛЯ РЕМОНТА КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ПКМ**

А.А. Баранников¹, В.И. Постнов¹, д.т.н.;

А.И. Старков¹, А.С. Бойчук¹, к.т.н.

untcviam@viaml.ru, barannikov.a.a.iatu_ulgtu@list.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)

Аннотация

В статье отмечены результаты анализа основных элементов, влияющие на обеспечение безопасности и экономической эффективности авиационной техники, широко использующие полимерные композиционные материалы в своих конструкциях. Установлено, что одним из таких ключевых элементов является их техническое обслуживание и ремонт (ТОиР). Выделены четыре ключевые проблемы в ТОиР. Описаны основные направления решения данных проблем, как зарубежом, так и в Российской Федерации, где ключевую роль в этом играет НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. Рассмотрены основные инновации НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ направленные на решение ключевых проблем в ТОиР конструкций из ПКМ.

Реферат

Статья посвящена инновациям, направленных на решение ключевых проблемы в техническом обслуживании и ремонте (ТОиР) конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) отечественной авиационной техники и роле НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ в этом, выявленных в ходе анализа основных элементов, влияющие на обеспечение безопасности и экономической эффективности авиационной техники. Анализ показал, что ключевыми проблемами в ТОиР конструкций из ПКМ является: доступность и ограниченность информации; технические аспекты процессов ремонта конструкций из ПКМ; стандартизация; подготовка и квалификация специалистов по ремонту конструкций из ПКМ.

Проведен анализ научно-технической литературы, который установил направления по решению вышеуказанных проблем зарубежом.

Освещены реализованные инновации НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в области ремонта конструкций из ПКМ по освещенным проблемам.

Представленный анализ информации по созданным и разрабатываемым инновациям НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, направленных на решение проблем выявленных в области ТОиР конструкций из ПКМ отечественной АТ в разрезе аналогичных проблем в ТОиР конструкций из ПКМ зарубежной АТ, дает понимание, что они находятся на мировом уровне и позволяют обеспечить безопасность и экономическую эффективность АТ в процессе ее длительной эксплуатации.

Ключевые слова:

стеклопластик, углепластик, сопротивление отслаиванию, лопасть несущего винта вертолета, клеевое соединение, плазма атмосферного давления, клеевой сдвиг, краевой угол смачивания, свободная энергия поверхности

Введение

В настоящее время с увеличением объемов применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в авиационной технике (АТ) и расширением их зоны реализации, существуют опасения по поводу обеспечения долговечности и ремонтпригодности конструкций из ПКМ, являющиеся ключевыми элементами в сохранении их летной годности и обеспечения надежности АТ в целом, предопределяя в конечном итоге, ее безопасность эксплуатации и экономическую эффективность.

В полной мере, существующие опасения рассмотрены в отчетах United States Government Accountability Office (GAO) «Status of FAA’s actions to oversee the safety of composite airplanes», Federal Aviation Administration (FAA), Commercial Aircraft Composite Repair Committee (CACRC), European Union Aviation Safety Agency (EASA) [1].

Выводы, полученные в ходе анализа данных работ, говорят нам о том, что одним из основных элементов, влияющих на обеспечение безопасности и экономической эффективности АТ, широко использующие ПКМ в своих конструкциях, является их техническое обслуживание и ремонт (ТОиР). Одновременно с этим, в нем, выделяют четыре ключевые проблемы:

- доступность и ограниченность информации;
- технические аспекты процессов ремонта конструкций из ПКМ;
- стандартизация;
- подготовка и квалификация специалистов по ремонту конструкций из ПКМ,

решение, которых не возможно без применения инноваций в области ТОиР конструкций из ПКМ, которые позволили бы не только упростить задачу специалистам обеспечивающих их ремонт и укрепить науку о ремонте, но и поднять ее на новый уровень.

Данная статья посвящена инновациям, направленных на решение вышеуказанных проблем в области ТОиР конструкций из ПКМ отечественной АТ и роле НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ в этом.

Работа выполнена в рамках «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», комплексной проблемы 13.2 «Конструкционные ПКМ» [2].

Доступность и ограниченность информации

Проблематика данного вопроса сосредоточена на изучение изменения свойств ПКМ при эксплуатации в составе конструкций АТ по мере их старения, в том числе с повреждениями, обусловленная ограниченным опытом их эксплуатации. Сегодня за рубежом, ведущие научно-исследовательские центры (НИЦ) ведут работы над аккумулярованием и анализом таких данных, полученных в ходе не только их научно-исследовательских работ, но и в ходе эксплуатации авиационной техники, полученные непосредственно от их эксплуатантов и ее разработчиков. Получение большого числа эмпирических данных поможет лучше предсказывать поведение в эксплуатации поврежденных конструкций из ПКМ с помощью более надежных моделей и аналитических методов, в том числе с применением компьютерного моделирования. В свою очередь это позволит сформировать надежную основу для разработки новой АТ или программ их ТОиР.

Основные усилия зарубежных разработчиков АТ, их эксплуатантов и НИЦ направлены на:

– Решение проблем ограниченного доступа к данным моделей, конструкций или свойств материалов, включая влияние окружающей среды, их достоверности;

– Разработку стандартизированных баз данных изменения свойств ПКМ и конструкций на их основе, их использование, расширение и

улучшение. Базы данных будут включать информацию по выявленным повреждениям и разрушениям ПКМ (микротрещины, попадание влаги, повреждение от тепла или обледенения, удар молнии и т. д.) путем интеллектуального анализа базы данных по отказам конструкций из ПКМ в эксплуатации и данных, полученных в ходе НИР;

– Увеличение количества, качества (точность) и использование инструментов моделирования и прогнозирования (разработка моделей оценки повреждений для имитации/прогнозирования режимов отказа в различных масштабах; разработка точных исходных данных/допущений для моделирования; разработка инструментов, не только для распознавания или диагностики повреждений, но и для прогнозирования роста повреждений (например, распространения трещин) и потенциальных отказов);

– Расширение масштабов фундаментальных исследований и мониторинга процессов для выявления неизвестных свойств ПКМ и конструкций на их основе.

Имеющиеся наработки уже сейчас постепенно интегрируются в различные системы автоматизированного проектирования, такие как Siemens NX, Dassault Systèmes, Creo Elements/Pro, ANSYS, ABAQUS и др. [3–9].

Сегодня, в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ (институт), в том числе для решения указанной выше проблематики, проводятся всесторонние исследования с целью:

– получения достоверных знаний о сущности старения ПКМ, учитывающих синергизм климатического и эксплуатационного воздействия (механических нагрузок, термоциклов, химически активных сред);

– установления взаимосвязи накопления микродефектов, деструкции, пластификации, доотверждения, структурной релаксации и других физико-химических превращений с изменением комплекса деформационно-прочностных показателей ПКМ и конструктивных элементов из них в условиях различных климатических зон их эксплуатации [10].

В рамках различных НИР, проводимых институтом, были исследованы свойства ряда ПКМ авиационного назначения с механическими повреждениями в различных климатических условиях, с результатами которых можно ознакомиться в [10].

Учитывая большой практический интерес к определению состояния поврежденных конструкций из ПКМ после восстановительного ремонта были проведены исследования механических характеристик и показателей влагопереноса монолитных и трехслойных сотовых образцов на основе углепластика в исходном состоянии, после механического ударного повреждения и после ремонта с учетом климатического воздействия. Результаты проведенной работы изложены в [11].

Полученные результаты могут быть положены в основу эффективных инструментов моделирования и прогнозирования повреждений и отказов при разработке современной отечественной гражданской и военно-воздушной специальной техники.

Технические аспекты процессов ремонта конструкций из ПКМ

Рассмотрение данной проблематики необходимо начать с одного из важнейших этапов ремонта конструкций из ПКМ – это *обнаружение дефектов/повреждений, образующихся в процессе изготовления или в течение ее срока эксплуатации.*

Одной из основных и постоянных угроз конструкций из ПКМ, в процессе эксплуатации в различных климатических условиях, является ударное повреждение различного характера. Ударное повреждение, конструкций из ПКМ, уникально тем, что оно может быть невидимым или едва заметным, что затрудняет его обнаружение [3, 10–12].

За последние десятилетия в РФ и зарубежом проведено большое количество исследований направленных на выявление и предупреждение ударных повреждений и их последствий, разработаны современные средства

их обнаружения, разработаны методики, которые нашли свое отражение в руководствах по технической эксплуатации АТ [13–27]. При этом, анализ научно-технической литературы показывает, что, наряду с разработкой и усовершенствованием методик и средств выявления и предупреждения ударных повреждений существует интерес и вызывает опасения контроль качества проведенного их ремонта, в том числе с течением времени [1, 3].

В основном эти опасения вызваны отсутствием методик НК с возможностью количественно оценить прочность клеевого соединения по линии соединения ремонтной заплаты с ремонтируемой конструкцией, невозможностью выявления дефекта «kissing bond» (разрыв без воздушного зазора) и слабых связей. Так же отсутствуют методики проведения НК после ремонта, как в производственных, так и в полевых условиях (вне специализированных АРЗ, АТБ и других предприятий, выполняемый на открытой местности).

В настоящее время за рубежом в том числе и в рамках запущенной совместной программы Lockheed Martin Corporation и Агентства перспективных исследовательских проектов в области обороны (DARPA) по укреплению доверия к ремонту композитных конструкций под названием Transition Reliable Unitized Structure (TRUST) project разрабатываются несколько новых технологий НК позволяющих частично решить вышеуказанные проблемы. Это технологии НК Shearography with Digital Image Correlation (DIC), Laser Bond Inspection (LBI) и Nonlinear ultrasound. Внедряется методика The BTG Labs Surface Analyst обеспечивающая оценку качества подготовки поверхности под склеивание рисунок 1 [3, 13–18, 28].

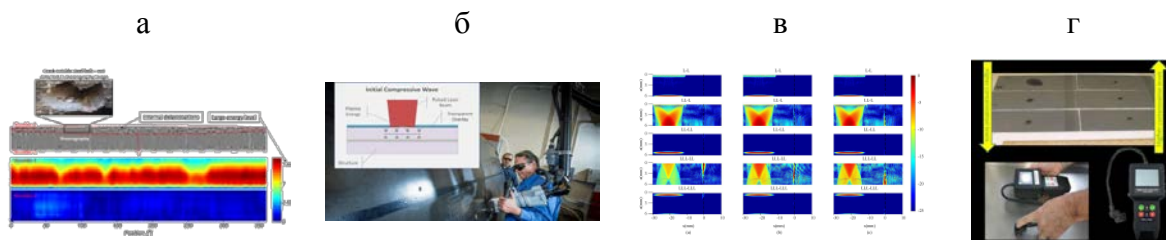


Рис. 1 – Новые технологии НК:

а – Shearography with Digital Image Correlation (DIC); б – Laser Bond Inspection (LBI); в – Nonlinear ultrasound; г – The BTG Labs Surface Analyst

В период с 2009 г, по настоящие дни, институтом разработаны и внедрены на авиационных предприятиях нашей страны, ряд методик НК монолитных и трёхслойных конструкций из ПКМ, предназначенных для применения в условиях производства. Эти методики полностью или частично отражены, в руководствах по технической эксплуатации такой авиационной техники, как SSJ-100, MC-21, изделия ВВСТ и др.

В рамках стратегического направления 2 «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль», раздел 2.3 «Методы неразрушающих исследований и контроля» ведутся разработки технологии автоматизированного и ручного неразрушающего контроля конструкций из ПКМ в условиях производства, технологии ручного неразрушающего контроля конструкций из ПКМ в полевых условиях, технологии ручного неразрушающего контроля конструкций из ПКМ после ремонта в производственных и полевых условиях.

Следующим этапом ремонта, на котором хотелось бы обратить внимание является *подготовка поверхности под склеивание* ремонтной вставки, заплаты и т. д.

Многолетние исследования, проводимые в научном мировом сообществе, в том числе и в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, показали, что важнейшую роль в обеспечении надежности клеевого

соединения конструкций из ПКМ, в том числе и при ремонте, играет их подготовка поверхности под склеивание.

В отечественной и зарубежной практике распространены стандартные методы подготовки поверхности при проведении клеевого ремонта, такие как: обезжиривание, зашкуривание, пескоструйная обработка, применение «жертвенных» слоев, но эти классические методы являются трудоемкими и приводят к образованию значительного количества отходов, высокая зависимость от квалификации специалиста и при этом имеется большое количество их вариаций. Однако, появляются новые и более эффективные способы подготовки поверхности, такие как: лазерная обработка и обработка плазмой атмосферного давления (ПАД) [3].

В настоящее время, наибольшее распространение в подготовке поверхности ПКМ под склеивание зарубежом получает обработка плазмой атмосферного давления [29–55]. Наряду с применением в стандартных процессах склеивания отдельных элементов при изготовлении различных конструкций из ПКМ, например изготовление воздушного тормоза самолета Eurofighter Typhoon рисунок 2 а [56] или сборка вертикального оперения самолета A320 рисунок 2 б [57], плазма атмосферного давления широко используется при проведении клеевого ремонта, в том числе с внедрением в автоматизированные и роботизированные устройства, например ULTRASONIC mobileBLOCK DMG, CAIRE, AGFM's (PS/CRS) и др. рисунок 3.

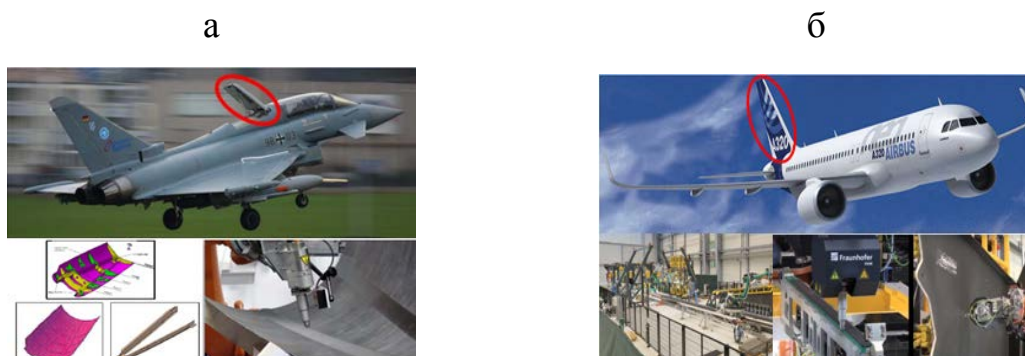


Рис. 2 – Применение ПАД в изготовлении различных конструкций АТ выполненных из ПКМ: а – изготовление воздушного тормоза самолета Eurofighter Typhoon; б – сборка вертикального оперения самолета А320



Рис. 3 – Автоматизированные и роботизированные устройства для подготовки зоны ремонта
а – ULTRASONIC mobileBLOCK DMG; б – CAIRE; в – AGFM's (PS/CRS)

В 2020 году в инициативном порядке НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ проведена огромная работа по разработке технологии подготовки поверхности ПКМ под склеивание, в рамках которой выпущена вся необходимая нормативная документация. Проведено опробование данной технологии в рамках совместной работы с АО НЦВ «Миль и Камов» и ПАО «Роствертол». Результаты опробования показали высокую эффективность данного способа подготовки поверхности под склеивание рисунок 4 [29–33].

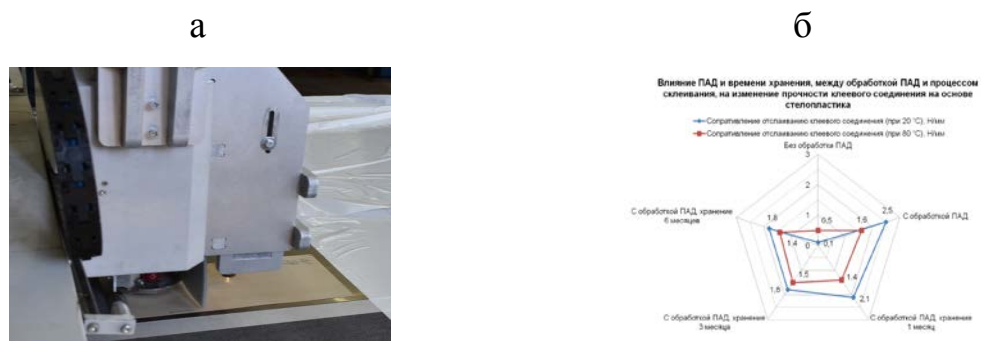


Рис. 4 – Применение ПАД в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ;
а – Установка с ПАД в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ;
б – пример результата обработки ПАД поверхности стеклопластика

На этапе *формования* (склеивания ремонтной вставки, заплаты и др.) в процессе ремонта зарубежом, различными эксплуатирующими организациями и фирмами непосредственно занимающиеся ТОиР конструкций из ПКМ, широко применяются мобильные системы для проведения ремонта [3]. Данные системы позволяют улучшить качество проводимых ремонтных работ в условиях эксплуатации, повысить прочностные показатели в зонах ремонта и приближение к параметрам заводского ремонта создания необходимых величин давлений и повышенных температур, а так же снижать затраты на проведение ремонта, в том числе и за счёт его проведения на борту АТ.

На мировом рынке данные системы в основном представлены четырьмя наименованиями мобильных систем (рисунок 5).

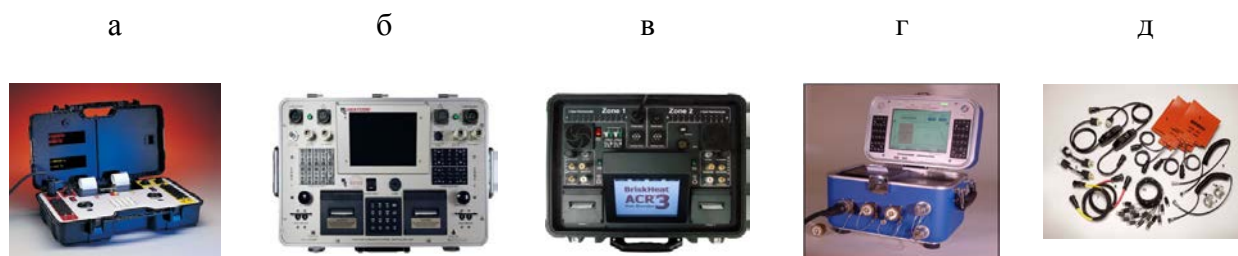


Рис. 5. – Мобильные системы для проведения ремонта: а – NB-2 Composite Repair System;
б – HCS9200B Dual Zone Hot Bonder; в – ACR 3 Hot Bonder; г – GMIEZ0901 ANITA bonding console; д – комплект нагревательных матов и термопар

На территории РФ данный вид оборудования представлен следующим образом: ACR 3 Hot Bonder: КАПО им. С.П. Горбунова (ГК "Ростех"), Казань; Комсомольск-на-Амуре филиал акционерного общества «Гражданские самолеты Сухого»; Федеральное государственное бюджетное учреждение «Специальный Летный Отряд «Россия» Управления Делами Президента Российской Федерации; Акционерное общество «Капо-Композит»; GMIEZ0901 ANITA: Акционерное общество «Капо-Композит».

Однако, в силу текущей санкционной политики в отношении России необходимо исключить зависимость от разработок иностранного производства. В 2019 г. в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработано подобное оборудование (рисунок 6), с основными характеристиками на уровне мировых аналогов, и технология ремонта конструкций из ПКМ с его применением. Выпущена вся необходимая нормативная документация. Оборудование прошло опробования на таких предприятиях как АО НЦВ «Миль и Камов», АО «Кронштадт» и эксплуатирующей организации АО «ЦТО и РАТ «Авиасервис».

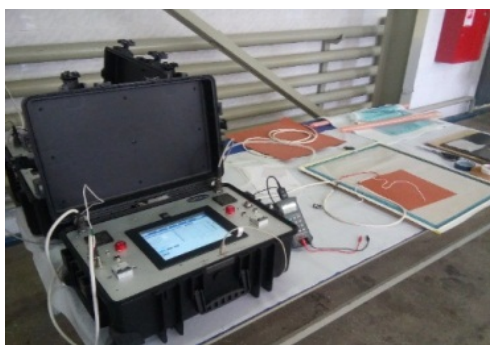


Рис. 6 – Мобильная система для проведения ремонта
НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

Стандартизация

Анализ эксплуатирующих организаций и организаций, непосредственно занимающихся ТОиР конструкций из ПКМ, проведенный GAO и SACRC в США и Европе показывает, что в основном клеевой ремонт

в производственных и полевых условиях конструкции из ПКМ АТ Boeing и Airbus проводится тем же материалом, из которого изготовлена сама конструкция из ПКМ. Этот факт приводит к тому, что эксплуатирующие организации и организации, непосредственно занимающиеся ТОиР конструкций из ПКМ должны держать у себя на складах необходимое количество различной номенклатуры материалов для проведения ремонта соответствующей конструкции из ПКМ различной АТ, что тянет за собой необходимость решения следующих проблем:

- проблема с поставщиками данных материалов для ремонта и их логистика, так как для АТ Boeing и Airbus, к примеру, они у каждого свои;

- проблемы с обеспечением хранения ремонтных материалов, особенно препрегов и клеев (в большинстве случаев отсутствуют или имеются в ограниченном количестве морозильные и холодильные камеры больших объемов);

- проблемы с гарантийным сроком хранения материалов для ремонта (около 90 % препрегов и клеев, необходимых для ремонта, выбрасываются по истечению 6-месячного срока годности по причине того, что материал вовремя не использовался в ремонте);

- проблемы с приобретением материала (в большей степени относится к препрегам и клеям) в количестве гораздо меньше, чем минимальная партия поставки у поставщика материала.

Одним из вариантов решения данной проблемы это разработка стандартизированных ремонтных материалов и технологий ремонта на их основе для использования в масштабах всей авиационной отрасли или на как можно большем количестве марок и моделей АТ, которые при всем при этом могли бы храниться при комнатной температуре и отверждаться при более низких температурах методом вакуумного формования.

Сегодня SACRC проводит огромную работу по достижению данной цели. И одним из первых результатов данной работы является: сертификация

препрегов на основе связующего M20 компании Hexcel с повышенной энергоэффективностью (отверждение данных препрегов происходит при температуре 125–130 °С) в 2006 г. Была создана так называемая «Специализированная группа материалов для ремонта» (Repair Material Task Group).

На сегодняшний день в РФ специализированные материалы для проведения ремонта отсутствуют. Однако, в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработана линейка материалов с повышенной энергоэффективностью на основе расплавного эпоксидного связующего ВСЭ-34, с температурой отверждения до 140 °С и армирующих наполнителей на основе стекло – и углеродных тканей. Уже сегодня проводится работы по опробованию и рекомендации данного материала для клеевого ремонта конструкций из ПКМ АТ с рабочей температурой эксплуатации от минус 60 °С до плюс 80 °С как в производственных, так и в полевых условиях. Так же стоит отметить, что ведутся разработки материала с повышенной энергоэффективностью с температурой отверждения от 150 °С до 160 °С на основе армирующих наполнителей стекло – и углеродных тканей, для проведения клеевого ремонта конструкций из ПКМ АТ с рабочей температурой эксплуатации от минус 60 °С до плюс 150 °С как в производственных, так и в полевых условиях. Разработан клей ВК-36РМ с повышенной энергоэффективностью с температурой отверждения от 150 °С до 160 °С. Необходимо отметить ранее разработанные и хорошо зарекомендовавшие себя в ремонте конструкций из ПКМ такие материалы как клеи ВКВ-3, ВК-9, ВКВ-9, ВК-27, ВКВ-27, ВК-51, ВК-36, нашедшие свое отражение в руководствах по технической эксплуатации АТ советского и российского производства.

Подготовка и квалификация специалистов по ремонту конструкций из ПКМ

Ремонт композитных материалов в настоящее время является скорее искусством, чем наукой, настолько, что поиск квалифицированных рабочих является реальной проблемой. Эксплуатирующие организации и организации, непосредственно занимающиеся ТОиР конструкций из ПКМ, разрабатывают свои собственные внутренние программы обучения и полагаются на знания и опыт своих специалистов по ремонту, чтобы обучать вновь принятых сотрудников. Обучение в основном проводится в компаниях с опытом, накопленным за годы проведения ремонтных работ. Ранее большинство сложных ремонтов в основном проводились на второстепенных, слабонагруженных конструкциях, но по мере того, как ремонтные работы переключаются на силовые, сильнонагруженные и критически важные для полета конструкции, необходимость в соответствующем обучении и сертификации специалистов по ремонту становится существенной. Разработка новых учебных программ по композитным материалам поможет эксплуатирующим организациям и организациям, непосредственно занимающимся ТОиР конструкций из ПКМ найти квалифицированных рабочих и, вероятно, создаст большой спрос на стандартизацию в практике ремонта композитных материалов.

Зарубежом компаний, занимающихся обучением и повышением квалификации в области ремонта конструкций из ПКМ существует в достаточно большом количестве. Из известных можно отметить такие как Abaris Training, National Institute for Aviation Research (NIAR) at Wichita State University (WSU), Georgia Tech - the CAIAC headquarters, Middle Georgia State University (MGA) и др.

В настоящее время в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработана 40-часовая программа дополнительного профессионального обучения «Технологии ремонта конструкций из ПКМ». Данная программа

действует с 2021 года в рамках которой прошли обучения технические специалисты АО «ОДК - Авиадвигатель» и ОАО «ПО «Севмаш».

Заключение

Представленный анализ информации по созданным и разрабатываемым инновациям НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, направленных на решение проблем выявленных в области ТОиР конструкций из ПКМ отечественной АТ в разрезе аналогичных проблем в ТОиР конструкций из ПКМ зарубежной АТ, дает понимание, что они находятся на мировом уровне и позволяют обеспечить безопасность и экономическую эффективность АТ в процессе ее длительной эксплуатации.

Список литературы

1. G. Dillingham. GAO-11-849 AVIATION SAFETY Status of FAA's Actions to Oversee the Safety of Composite Airplanes URL: <http://www.gao.gov/products/GAO-11-849.pdf> (дата обращения 09.06.2022).

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

3. C. Zhang. A Technology Roadmap for Joining and Repair of Advanced Polymer Matrix Composites URL: http://www.gtmi.gatech.edu/2017_caiiac_report_web.pdf (дата обращения 09.06.2022).

4. Banea, M.D. and L.F.M. Da Silva, Adhesively bonded joints in composite materials: an overview. Proc. IMechE Part L; J. Materials: Design and Applications, 2009. 223: p. 1–17.

5. Davis, M. and D. Bond, Principles and practices of adhesive bonded structural joints and repairs. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 1999. 19: p. 91–105.

6. Heinrich, C., M. Aldridge, A.S. Wineman, J. Kiefer, A.M. Waas, and K. Shahwan, The influence of the representative volume element (RVE) size on the homogenized response of cured fiber composites. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2012. 20: p. 075007.

7. Heinrich, C., M. Aldridge, A.S. Wineman, J. Kieffer, A.M. Waas, and K.W. Shahwan, The role of curing stresses in subsequent response, damage and failure of textile polymer composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2013. 61: p. 1241–1264.

8. Crescenzo, F.D., M. Fantini, F. Persiani, L.D. Stefano, P. Azzari, and S. Salti, Augmented Reality for Aircraft Maintenance Training and Operations Support. *IEEE Computer Graphics and Applications*, 2011: p. 96–101.

9. MIL-HDBK-17-3F: Composite materials handbook. Volume 3 of 5. Polymer matrix composites materials usage, design, and analysis / CMH-17 Secretariat, Materials Sciences Corporation, 135 Rock Road, Norsham 2002. 734 с.

10. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате : дис... д-ра техн. Наук: 05.16.09 / Валерий Олегович Старцев; Москва. ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, 2018. – 308 л.

11. Вешкин Е.А., Старцев В.О., Постнов В.И., Баранников А.А. Климатические воздействия как оценка ремонтпригодности изделий из углепластика // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. № 8 (80). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2192-0-8-98-108.

12. GAO, D. and X. Zhang, Impact damage prediction in carbon composite structures. *International Journal of Impact Engineering*, 1995. 16(1): p. 149–170.

13. Krishnapillai, M., R. Jones, I. Marshall, M. Bannister, and N. Rajic, Thermography as a tool for damage assessment. *Composite Structures*, 2005. 67: p. 149–155.

14. Genest, M., M. Martinez, N. Mrad, G. Renaud, and A. Fahr, Pulsed thermography for non-destructive evaluation and damage growth monitoring of bonded repairs. *Composite Structures*, 2009. 88: p. 112–120.

15. Ruzek, R., R. Lohonka, and J. Jironc, Ultrasonic C-Scan and shearography NDI techniques evaluation of impact defects identification. *NDT & E International*, 2006. 39: p. 132–142.

16. Cawley, P., The rapid non-destructive inspection of large composite structures. *Composites*, 1994. 25(5): p. 351–357.

17. Mason, K., Non-destructive inspection broadens its scope. *High Performance Composites*, 2006.

18. Hung, Y.Y., W.D. Luo, L. Lin, and H.M. Shang, Evaluating the soundness of bonding using shearography. *Composite Structures*, 2000. 50(4): p. 353–362.

19. Генералов А.С., Бойчук А.С., Далин М.А., Диков И.А. Контроль элементов конструкций из ПКМ в труднодоступных местах тенью амплитудно-фазовым велосиметрическим методом // «Авиационные материалы и технологии». 2015. № 2. С. 56–60.

20. Мурашов В.В., Бойчук А.С., Чертищев В.Ю., Диков И.А. Определение пористости в монолитных конструкциях из углепластиков ультразвуковым эхометодом с использованием лазерного возбуждения ультразвуковых колебаний // Труды ВИАМ. URL: <http://www.viam-works.ru>. 2016. №12. С. 74–82.

21. Бойчук А.С., Генералов А.С., Диков И.А. Контроль деталей и конструкций из полимерных композиционных материалов с применением технологии ультразвуковых фазированных решеток // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 1. С. 45–50.

22. Генералов А.С., Бойчук А.С., Чертищев В.Ю., Яковлева С.И., Диков И.А. Выявление расслоений и непроклеев в 5- и 7-слойных сотовых деталях и элементах конструкции из ПКМ акустическим методом // «КЛЕИ. ГЕРМЕТИКИ, ТЕХНОЛОГИИ». 2017. №3. С. 23–26.

23. Бойчук А.С., Диков И.А., Генералов А.С. Славин А.В. Автоматизированный неразрушающий контроль образцов трехслойных сотовых конструкций ультразвуковым теневым методом // Авиационные материалы и технологии. 2020, № 2. С. 74–80.

24. Бойчук А.С., Диков И.А., Генералов А.С. Повышение чувствительности и разрешающей способности ультразвукового неразрушающего контроля монолитных образцов из ПКМ с использованием фазированных решеток // Авиационные материалы и технологии. 2019, № 3. С. 83–88.

25. Чертищев В.Ю., Бойчук А.С., Диков И. А., Яковлева С.И., Генералов А.С. Определение глубины залегания дефектов в многослойных конструкциях из ПКМ акустическими методами по величине механического импеданса «Дефектоскопия». 2018, № 8. С. 21–34.

26. Бойчук А.С., Диков И.А., Генералов А.С., Яковлева С.И. Особенности проведения ультразвукового контроля монолитных образцов из углепластика в процессе проведения испытаний на малоцикловую усталость // Труды ВИАМ. 2020. № 12. С.108–115.

27. Диков И.А., Чертищев В.Ю., Бойчук А.С., Генералов А.С. Неразрушающий контроль акустическими методами многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов мотогондолы авиационного двигателя // ТестМат. Основные тенденции, направления и перспективы развития методов неразрушающего контроля в аэрокосмической отрасли: материалы X всероссийской конференции (г. Москва, 09 фев. 2018 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М.: ВИАМ, 2018. 385 с. С.329-349.

28. James J. Mazza, Kara M. Storage. Bonded Repair in the United States Air Force and Work to Expand Future Capability STO-MP-AVT-266 URL: <https://www.sto.nato.int/publications/STO%20Meeting%20Proceedings/STO-MP-AVT-266/MP-AVT-266-04.pdf> (дата обращения 09.06.2022 г.).

29. А. А. Баранников, В. И. Постнов, Е. А. Вешкин, И. В. Старостина. Связь энергетических характеристик поверхности стеклопластика марки ВПС-53К с прочностью клеевого соединения на его основе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2020. №10. Ст.05 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 09.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-40-50.

30. Баранников А.А., Постнова М.В., Крашенинникова Е.В., Васюков А.Н. Применение новых технологий в производстве лопастей несущего винта вертолета // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2021. № 11. Ст.08 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 09.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-91-102.

31. Баранников А.А., Постнов В.И., Вешкин Е.А., Стрельников С.В. Роль подготовки поверхности стеклопластика под склеивание // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 6. С. 19–27. DOI: 10.31044/1813-7008-2019-0-6-19-27.

32. Баранников А.А., Постнов В.И., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А. Применение плазмы атмосферного давления как способ подготовки поверхности полимерных композиционных материалов под склеивание // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения : материалы V Всероссийской научнотехнической конференции (г. Москва, 19 ноября 2021 г.), [<https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1437.pdf>] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М. : НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2021. 259 с.

33. Баранников А.А., Судьин Ю.И., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А. Определение допустимого интервала времени хранения между обработкой поверхности полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов плазмой атмосферного давления и процессом склеивания // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2022. № 5 (111). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.06.2022 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-26-40.

34. Operating manual OCA 15EC: Version 1.0; English; Valid as of firmware version 10.27, and SCA software version 4.4.1 Build 1046. Data Physics Instruments GmbH. URL: <https://vdocuments.site/manual-sca20-u.html> (дата обращения: 15.04.2022).

35. F. Thomsen. Practical Contact Angle Measurement (5). Custom – made models: from contact angle to surface free energy. KRUSS Technical Note TN315e p.1-6. URL: https://warwick.ac.uk/fac/cross_fac/sciencecity/programmes/internal/themes/am2/booking/dropshapeanalyser/practical_contact_angle_measurement_5.pdf (дата обращения 09.06.2022 г.).

36. Лангер М., Отто Д. Методы исследования поверхностных характеристик полимеров после плазменной обработки. Сравнительный анализ // Анализ и контроль: технологии, приборы, решения. 2018. № 2 (39). С. 2–7.

37. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов: учеб. пос. для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2010. 68 с.

38. Вильнав Ж.Ж. Клеевые соединения. М.: Техносфера, 2007. 384 с.

39. Кейгл Ч. Клеевые соединения / Пер. с английского В.П. Батизата, А.С. Богданова, И.М. Заманского и А.П. Петровой. / под ред. д-ра техн. наук Д.А. Кардашова. М.: «МИР». 1971. 295 с.

40. Peters S.T. Handbook of Composites. New York, Chapman&Hall, Second Edition, 1998. 1120 с.

41. Tracey A.C. Effect of Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Surface Characteristics and Adhesive Bond Quality of Peel Ply Prepared Composites. URL: <https://digital.lib.washington.edu/researchworks/handle/1773/27522> (дата обращения: 12.11.2020).

42. Takeda T., Yasuoka T., Hoshi H. et al. Effectiveness of flame-based surface treatment for adhesive bonding of carbon fiber reinforced epoxy matrix composites // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. Vol. 119. P. 30–37.

43. Zaldivar R.J., Nokes J., Steckel G.L. et al. The Effect of Atmospheric Plasma Treatment on the Chemistry, Morphology and Resultant Bonding Behavior of a Pan-Based Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composite // Journal of Composite Materials. 2009. Vol. 44. Is. 2. P. 137–156. DOI: 10.1177/0021998309345343.

44. Dighton C., Rezai A., Ogini S.L., Watts J.F. Atmospheric plasma treatment of CFRP composites to enhance structural bonding investigated using surface analytical techniques // International Journal of Adhesion and Adhesives. 2019. Vol. 91. P. 142–149. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.03.010.

45. Zaldivar R.J., Steckel G.L., Morgan B.A. et al. Bonding Optimization on Composite Surfaces using Atmospheric Plasma Treatment // Journal of Adhesion Science and Technology. 2012. Vol. 26. Is. 1–3. P. 381–401.

46. Hansen W. Plasma for Aviation and Aerospace Industries. URL: https://www.plasmatreat.com/downloads/english/15-04_IST_aerospace.pdf (дата обращения: 09.06.2022).

47. Williams T., Yu H., Hicks R. Atmospheric pressure plasma activation of polymers and composites for adhesive bonding: A Critical Review // Reviews of Adhesion and Adhesives. 2013. Vol. 1. No. 1. P. 46–87. DOI: 10.7569/RAA.2013.097302.

48. Serrano J.S. Surface modifications of composite materials by atmospheric pressure plasma treatment: PhD-Thesis. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos, 2011. 302 p. URL: https://eciencia.urjc.es/bitstream/10115/11379/1/Thesis_June%202011%20JSS-SLU-AUF_v5.pdf (дата обращения: 09.06.2022 г.).

49. Gleich H. Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie: dis. Universität Duisburg-Essen, 2004. 103 p. URL: https://duepublico2.unidue.de/servlets/MCRFileNodeServlet/duepublico_derivate_00005593/gleichdiss.pdf (дата обращения: 09.06.2022).

50. Rodríguez B.N. Pre-Treatment for adhesive bonding of aerospace composite components: PhM-Thesis. London: Brunel University, 2016. 133 p. URL: <https://bura.brunel.ac.uk/bitstream/2438/14669/1/FulltextThesis.pdf> (дата обращения: 09.06.2022).

51. Al-Maliki H.L.R. Adhesive and tribological behaviour of cold atmospheric plasma-treated polymer surfaces: PhD Dissertation. Gödöllő: Szent István University, 2018. 115 p. URL: https://szie.hu/sites/default/files/hayder_lateef_dissertation.pdf (дата обращения: 09.06.2022).

52. Lisco F., Shaw A., Wright A. et al. Atmospheric-pressure plasma surface activation for solution processed photovoltaic devices // Solar Energy. 2017. Vol. 146. P. 287–297.

53. Kostova K.G., Nishimea T.M.C., Castroa A.H.R. et al. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet // Applied Surface Science. 2014. Vol. 314. P. 367–375.

54. Akiyama H., Hasegawa K., Sekigawa T., Yamazaki N. Atmospheric pressure plasma treatment for composites bonding // Mitsubishi Heavy Industries Technical Review. 2018. Vol. 55. No. 2. P. 1–5.

55. Lucchetta G. Experimental analysis of atmospheric plasma treatment and resin optimization for adhesive bonding of carbon fiber/epoxy composites. URL: http://tesi.cab.unipd.it/48832/1/Tesi_ANTONELLO_Julien.pdf (дата обращения: 09.06.2022 г.).

56. Mircea Calomfirescu, Rainer Neumaier, Anton Maier, Thomas Körwien, Helmut Thanhofer, Thomas Meer, Michael Hanke, Sarah Froese. Certification Concept and Development of a Bonded Eurofighter Airbrake Flight Demonstrator. URL: <https://www.sto.nato.int/publications/STO%20Meeting%20Proceedings/STO-MP-AVT-266/MP-AVT-266-07.pdf> (дата обращения: 09.06.2022 г.).

57. Ginger Gardiner. The future of CFRP aerostructures assembly [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.compositesworld.com/articles/the-future-of-cfrp-aerostructures-assembly> (09.06.2022 г.).

УДК 666.3/.7:629.7.

РАЗРАБОТКИ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ В ОБЛАСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ваганова М.Л.¹, к.т.н.; Чайникова А.С.¹, к.т.н.; Лебедева Ю.Е.¹, к.т.н.;
Щеголева Н.Е.¹, к.т.н.; Сорокин О.Ю.¹, к.т.н.; Качаев А.А.¹;
Денисова В.С.¹, к.т.н.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)

Аннотация

Рассмотрены перспективы и преимущества применения высокотемпературных керамических материалов и защитных покрытий для изготовления элементов конструкций перспективных летательных аппаратов. Представлены достижения НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ в области получения керамических материалов с применением гибридного метода искрового плазменного спекания и горячего прессования. Показаны результаты исследований в области разработки защитных технологических и жаростойких стеклокерамических покрытий для сталей и сплавов.

Ключевые слова:

керамический композиционный материал (ККМ), метод гибридного искрового плазменного спекания, SPS/FAST, связующее на основе оксида алюминия, керамические эмиттеры, защитное технологическое покрытие, жаростойкое стеклокерамическое покрытие

В целях изготовления теплонагруженных элементов корпуса, деталей горячего тракта двигателей, элементов конструкций радиотехнического назначения перспективных изделий авиационной и ракетной техники необходимо создание конструкционных керамических композиционных материалов с высокими значениями прочности, твердости, коррозионной и эрозионной стойкости в совокупности с длительным жизненным циклом в условиях высокотемпературного окисления. Проблему повышения коррозионной стойкости может решить также применение и антиокислительных покрытий для защиты керамических материалов. Такие зарубежные компании и международные корпорации, как General Electric, Safran, NASA в настоящее время внедряют керамические композиционные материалы в конструкции газотурбинных двигателей для изготовления надроторных вставок турбины высокого давления (ТВД), сегментов для внутренней облицовки камеры сгорания двигателей, статорных лопаток соплового аппарата, рабочих лопаток турбины низкого давления (ТНД), стабилизаторов пламени, смесителей, створок и и др. Аналогичные работы ведутся и в России. НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ активно занимается разработкой высокотемпературных ККМ и защитных покрытий, а также технологий создания (изготовления) элементов конструкций летательных аппаратов из них.

Актуальность применения высокотемпературных керамических, стеклокерамических, металлокерамических композиционных материалов, защитных антиокислительных покрытий для ККМ, защитных технологических и жаростойких стеклокерамических покрытий для сталей и сплавов при создании элементов конструкций продиктована необходимостью разработки нового поколения летательных аппаратов, к которым предъявляются требования по повышению маневренности, снижению веса, повышению топливной эффективности и тяги двигателя. Изделия авиационной техники нового поколения должны работать в условиях

воздействия высоких температур и механических нагрузок в окислительной среде, при этом сохраняя минимальный уровень абляции. Для обеспечения таких требований требуется разработка новых композиционных материалов на основе порошков тугоплавких соединений. Создание элементов конструкций из таких соединений требует новых методов консолидации.

Одним из новых и наиболее перспективных методов консолидации тугоплавких соединений для получения высокотемпературных керамических материалов и покрытий является искровое плазменное спекание (spark plasma sintering (SPS)) [1, 2]. НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ активно использует инновационную технологию SPS для консолидации порошков для получения широкого спектра материалов – высокотемпературных, композиционных, наноструктурных, градиентных и многих других.

Применение комбинированного (гибридного) метода нагрева, включающего в себя как метод искрового плазменного спекания FAST/SPS, так и индукционный нагрев за счет дополнительного интегрирования в систему индукционной катушки позволило значительно расширить спектр спекаемых соединений, в т.ч. тугоплавких, среди которых – металлические и керамические порошки, керметы, интерметаллидные соединения и некоторые другие. Во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ с применением гибридного метода FAST/SPS разработан ряд керамических композиционных материалов на основе тугоплавких соединений редких и редкоземельных металлов (гафния, тантала и др.) с высокой термостабильностью при высоких рабочих температурах, прочностью при изгибе выше 400 МПа.

В настоящее время во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ ведутся работы по применению метода SPS для создания:

– ударопрочной керамики с повышенными механическими характеристиками,

- термостабильных кольцевых магнитов предельно малого размера с радиальной текстурой для гироскопов и акселерометров нового поколения;
- мишеней для магнитронного распыления и катодов для вакуумного дугового испарения;
- керамических эмиттеров для электроннолучевой сварки жаропрочных сталей и никелевых и титановых сплавов;
- подшипников скольжения на основе металлокерамических композиций типа ВКНА - TiC.

Реализация концепции «материал-технология-конструкция» была достигнута при разработке получения конструктивно-подобных образцов элементов облицовки жаровой трубы и сектора соплового аппарата. Преимущества КKM по сравнению с жаропрочными сплавами:

- снижение весовых характеристик за счет более низкой плотности (3–4 г/см³);
- повышение рабочей температуры на 200–300 °С;
- сохранение высокого уровня механических свойств при температурах выше 1200 °С;
- повышение КПД за счет увеличения количества газового потока и температуры газа в рабочем пространстве и снижение эмиссии вредных веществ.

Разработанные с применением метода искрового плазменного спекания КKM для элементов облицовки жаровой трубы и сектора соплового аппарата обладают следующими свойствами: рабочая температура ≤ 1500 °С, плотность 3,2–3,5 г/см³, предел прочности при изгибе 400–450 МПа, критический коэффициент интенсивности напряжений 6,0–6,6 МПа·м^{1/2}, микротвердость 22–25 ГПа, жаростойкость при 1500 °С более 500 ч. Проведенные высокотемпературные стендовые испытания экспериментальных конструктивно-подобных образцов (КПО) жаровой трубы и сектора соплового аппарата в условиях, близких к

эксплуатационным, показали хорошую стойкость КПО к продуктам сгорания топлива при рабочей температуре.

Интерес к аддитивным технологиям, «непосредственному выращиванию» изделий, в качестве альтернативы традиционным технологическим методам для производства товарной продукции возник в авиации, космической индустрии и энергетическом машиностроении. Мотивацией являлась экономическая целесообразность. Аддитивные технологии в ряде случаев оказываются менее дорогостоящими, чем традиционные технологии, а также предлагают новые возможности при производстве изделий. Например, возможно изготовление деталей или пресс-форм сложной формы, с каналами охлаждения произвольной конфигурации, что невозможно сделать при обычных методах механообработки.

Преимущества аддитивных технологий при получении изделий из керамических материалов:

- отсутствие дополнительной оснастки;
- сокращение в 3–5 раз сроков и себестоимости изготовления деталей до 25 %;
- снижение трудоемкости процесса изготовления деталей до 30 %;
- сокращение цикла изготовления деталей и процента брака;
- отсутствие необходимости механической обработки керамических изделий;
- изготовление деталей и целых функциональных узлов;
- увеличение коэффициента использования материала до 98 %.

В наши дни удобство аддитивных технологий является подтвержденным фактом. Кроме меньшей цены изготовления изделия, аддитивные технологии позволяют существенно сократить время получения готового продукта. Производство может быть начато сразу же, как только будет завершён этап проектирования. Отпадает необходимость в изготовлении оснасток. Таким образом, время с момента проектирования

изделия до получения готовой детали может быть сокращено с нескольких недель до нескольких дней.

В настоящее время существует ограниченное количество аддитивных технологий, с помощью которых возможно получение плотных монолитных керамических изделий. Их получение связано с большим количеством трудностей, совпадающих с теми, что возникают и при традиционных способах получения изделий из керамики.

Проблемы развития АТ для производства керамических изделий:

– отсутствие отечественных исходных компонентов, удовлетворяющих требованиям аддитивных технологий по гранулометрическому составу, морфологии частиц и фазовому составу;

– отечественное оборудование для изготовления керамики с применением АТ значительно уступает по технологическим параметрам зарубежным аналогам.

Научно-технический задел НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ в области разработки керамических изделий с применением аддитивных технологий:

– экспериментальные исследования по разработке оксидных и бескислородных керамических порошков, фотоотверждаемых полимерных связующих и высокореактивных керамических паст на их основе, для изготовления керамических изделий методом стереолитографии (СЛА);

– экспериментальные исследования по разработке филаментов с содержанием керамического наполнителя не менее 50 масс.% для изготовления керамических изделий методом наплавления (ЭПН);

– экспериментальные исследования по разработке состава исходных порошков для изготовления «зеленых» заготовок методом лазерного спекания с последующей инфльтрацией предкерамическими полимерами и пиролизом для изготовления плотных керамических изделий.

Перспективной является технология высокотемпературной плазменной обработки (сфероидизации) порошков керамических и металлокерамических композиционных материалов для аддитивного производства заготовок деталей, которая позволяет получать керамические и металлокерамические порошки сферической формы.

Для развития аддитивных технологий получения керамических материалов в России необходимы:

– разработка отечественных полимерных связующих для керамических суспензий и паст;

– разработка отечественных керамических порошков, удовлетворяющих требованиям аддитивных технологий по гранулометрическому составу, морфологии частиц и фазовому составу;

– разработка суспензий и паст на основе отечественных порошков и полимерных связующих;

– разработка отечественного оборудования для изготовления керамики с применением АТ, не уступающего по технологическим параметрам зарубежным аналогам;

– разработка технологий получения изделий сложной формы из керамических материалов методом АТ.

Для жаропрочных никелевых сплавов, жаростойких сталей, титановых сплавов, традиционно применяемых в изделиях авиационной техники, широко применяются стеклокерамические покрытия. Стеклокерамические покрытия можно разделить на два основных класса – защитно-технологические и жаростойкие покрытия.

Все современные процессы термической обработки сплавов давлением требуют применения специального оборудования или материалов для защиты от окисления, а также для обеспечения теплоизолирующих, смазывающих и других характеристик. В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработаны и широко внедрены в отечественной промышленности

защитные технологические стеклоэмалевые покрытия (ЗТП), применяемые при горячей штамповке, прессовании, ковке, прокатке.

ЗТП уменьшают или полностью исключают охрупчивание из-за окисления поверхности заготовок и деталей из титановых, циркониевых, ниобиевых сплавов, сублимацию оксидов молибдена и вольфрама, обезуглероживание поверхности стали и жаропрочных, в частности, никелевых сплавов. Применение ЗТП обеспечивает возможность получения заготовок в процессе высокотемпературного нагрева в окислительной среде, имеющих поверхность такого же высокого качества, как и после обработки режущим инструментом, в вакууме или аргоне. Важная роль принадлежит защитным технологическим покрытиям в технологических процессах изотермической штамповки. В настоящее время ведутся исследования возможности применения ЗТП при горячей обработке композиционных, порошковых материалов и новых суперсплавов.

В отличие от газотермических, вакуумных, электронно-лучевых жаростойких покрытий, получение которых требует специальных установок, ЗТП за счет способности к направленным реакционно-термическим эффектам получают из шликерного слоя в процессе нагрева заготовок, таким образом формирование ЗТП не требует применения специального оборудования. Малый расход покрытия на единицу площади защищаемого материала, невысокая стоимость, недефицитность сырьевых материалов способствуют достижению высокой экономической эффективности применения ЗТП.

Также в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработаны и широко внедрены жаростойкие стеклоэмалевые покрытия, предназначенные для защиты металлов от окисления и высокотемпературной газовой коррозии в конструкции ГТД при температурах до 1100 °С. Жаростойкие эмали способствуют повышению сопротивляемости сплавов высокотемпературной газовой коррозии и иным экстремальным факторам.

Жаростойкие эмалевые покрытия имеют ряд преимуществ, которыми обусловлено их широкое внедрение в авиастроении. Эмали отличаются технологичностью, высокой прочностью сцепления с металлами, отсутствием пористости и исключением диффузии компонентов из газовой среды к сплаву и из сплава в покрытие, а также отличаются невысокой стоимостью. Возможен ремонт эмалевых покрытий с помощью эмалей холодного отверждения, разработанных во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. В институте также отработана технология получения жаростойких эмалей, позволяющая наносить покрытия на габаритные изделия сложной формы из широкой номенклатуры сплавов.

Разработано перспективное жаростойкое стеклокерамическое покрытие ВЭС-104М на основе тугоплавкой стеклофритты и модифицирующих тугоплавких соединений и технология его получения для защиты от высокотемпературной газовой коррозии высокожаропрочного сплава ВЖ 171. Перспективное жаростойкое стеклокерамическое покрытие ВЭС-104М и безобжиговая технология его ремонта внесены в конструкторскую документацию серийных вертолетных двигателей. Запланированы работы по внедрению покрытия ВЭС-104М и технологии ремонта в конструкцию соплового аппарата 1 ступени перспективного вертолетного двигателя. Рабочая температура покрытия составляет 1100 °С.

Разработанные составы и технологии покрытий внедрены на опытно-производственном участке НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. Ежегодно для нужд предприятий отрасли выпускается до 30 тонн фритт и сухих шликеров покрытий.

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработана технология изготовления керамических эмиттеров, которые предназначены для электронно-лучевой сварки деталей из жаропрочных, высокопрочных, коррозионностойких сталей, титановых и других сплавов, а также крупногабаритных сложнопрофильных изделий из них при величине

сварочного тока до 800–850 мА. Применение инновационного метода искрового плазменного спекания в сочетании со специальной технологией очистки поверхности обеспечивает получение равномерной структуры, высокой плотности эмиттеров и высокой площади эмитирующей поверхности. Основные преимущества термоэмиссионных катодов: повышение стабильности эмиссионного тока и отсутствие электрических пробоев в процессе электронно-лучевой сварки, повышение качества и увеличение длины непрерывного сварного шва до 6 метров и более, увеличение количества процессов электронно-лучевой сварки для одного катода. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ организовано производство керамических эмиттеров объемом 1500–2000 шт./год, осуществляются поставки эмиттеров двух типоразмеров ($\varnothing 4,7 \times 1,5$ мм и $\varnothing 6,0 \times 1,5$ мм).

Метод горячего прессования также широко применяется для получения высокотемпературных керамических и металлокерамических композиционных материалов. В 2017 г. во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработана технология получения керамического композиционного материала марки ВМК-17 с повышенной термостойкостью и инертностью к воздействию расплавов металлов. Впервые в России разработана технология изготовления сопел из ККМ марки ВМК-17, используемых при распылении авиационных сплавов для аддитивных технологий. Внедрение разработанных технологий в собственное производство НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ обеспечило повышение срока службы изготовленных сопел, позволило расширить номенклатуру получаемых порошков за счет возможности повышения температуры их распыления. Получены положительные результаты в ходе проведения испытаний сопел из ВМК-17 на газовом атомизаторе типа Hermiga 10/100VI при распылении припоя ВПр50 (температура распыления 1380 °С), сплавов ВЖ177 (1556 °С), ЭП648 (1600 °С). Разработанные технологии способствуют решению

проблемы импортозамещения и развития аддитивных технологий в авиационной промышленности России.

С целью импортозамещения за счет собственных средств НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработана технология изготовления связующего на основе оксида алюминия марки ВС-64 для изготовления керамических форм для литья отливок из химически активных сплавов. Обеспечены: высокая дисперсность и заданный фазовый состав дисперсной фазы, высокая седиментационная устойчивость, высокая смачиваемость и адгезия к восковой модели.

Применение связующего на основе оксида алюминия марки ВС-64 взамен отечественных и импортных аналогов позволяет:

- снизить в 2,5–5 раз толщину дефектной зоны;
- увеличить «живучесть» керамической суспензии с 7 суток до ≥ 2 месяцев;
- снизить на ≥ 70 % стоимость связующего по сравнению с импортным аналогом;
- снизить трудозатраты на механическую обработку отливок;
- повысить коэффициент использования металла.

Применение связующего марки ВС-64 обеспечивает достижение высокой точности литья, воспроизводимости результатов и повышение выхода годного при изготовлении больших партий сложнопрофильных отливок из химически активных сплавов.

Заключение

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработаны конструкционные и функциональные керамические композиционные материалы, защитные технологические и жаростойкие стеклокерамические покрытия, связующее на основе оксида алюминия для изготовления керамических форм для литья отливок из химически активных сплавов.

Разработанные керамические композиционные материалы и покрытия не уступают по свойствам лучшим зарубежным аналогам, а по некоторым характеристикам превосходят их. Применение данных материалов и покрытий в теплонагруженных узлах и деталях перспективных изделий будет содействовать решению проблем повышения весовой эффективности, уровня летно-технических характеристик, проблем, связанных с выбросом вредных веществ, повышению надежности и долговечности летательных аппаратов.

УДК 677.076

РАЗРАБОТКА СТРУКТУРЫ И РАССЧЕТ РАЗРЫВНОЙ НАГРУЗКИ НИТЕЙ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.В. Медведев¹, д.т.н.; К.Э. Разумеев², д.т.н.

A.V. Medvedev¹, Doctor of Technical Sciences;

K.E. Razumaev², Doctor of Technical Sciences

¹*НПО "Стеклопластик" филиал НПК "Терм",*

141551, Московская обл., Солнечногорский р-н, п. Андреевка, строение 3А

¹*NPO "Stekloplastic" afil NPK "Therm"*

141551, Moscow region, Solnechnogorsk district. p. Andreevka, building 3A

²*Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет*

им. А.Н. Косыгина» (Технология, Дизайн, Искусство), 117997,

г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1

²*Federal State Educational Institution of Higher Education "Kosygin Russian State University" (Technology, Design, Art),*

117997, Moscow Sadovnicheskaya St. 33/1

Аннотация

Комплексные нити из оксида алюминия отечественного производства имеют механические свойства, которые не позволяющие выработать крученые нити для современных высокотемпературных уплотнений. В статье проведен анализ направлений исследований по повышению механических свойств комплексных и крученых нитей отечественного производства.

Ключевые слова:

нити из оксида алюминия, гибкие высокотемпературные уплотнения, гиперзвуковые аппараты

Реферат

Гибкие высокотемпературные уплотнения из крученых нитей оксида алюминия являются безальтернативными для применения в теплозащите ГЛА. Механические свойства зарубежных нитей, вырабатываемых в условиях промышленного производства, превышают аналогичные характеристики отечественных нитей. Рассмотрены варианты повышения механических свойств комплексных нитей и крученых нитей. Оптимальный вариант направлений исследований должен выбираться исходя от научно-технического задела, производственных возможностей предприятий и экономической обоснованности.

Гибкие высокотемпературные уплотнения из керамических материалов востребованы для эффективной и безопасной работы современных гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЛА) в условиях высоких тепловых потоков. В современных зарубежных ГЛА нашли применение уплотнения из керамических крученых нитей оксида алюминия 3M™ Nextel™ 312, 3M™ Nextel™ 440, 3M™ Nextel™ 550, производимые 3M Company [1, 2, 3]. Основным требованием к керамическим нитям – сохранение механических свойств при температуре от 1100 до 1400° С. На рисунке 1 предоставлены сравнительные данные по сохранению предела прочности от температуры для керамических оксидных нитей 3M™ Nextel™ 312 и керамических оксидных нитей 3M™ Nextel™ 550 [4].

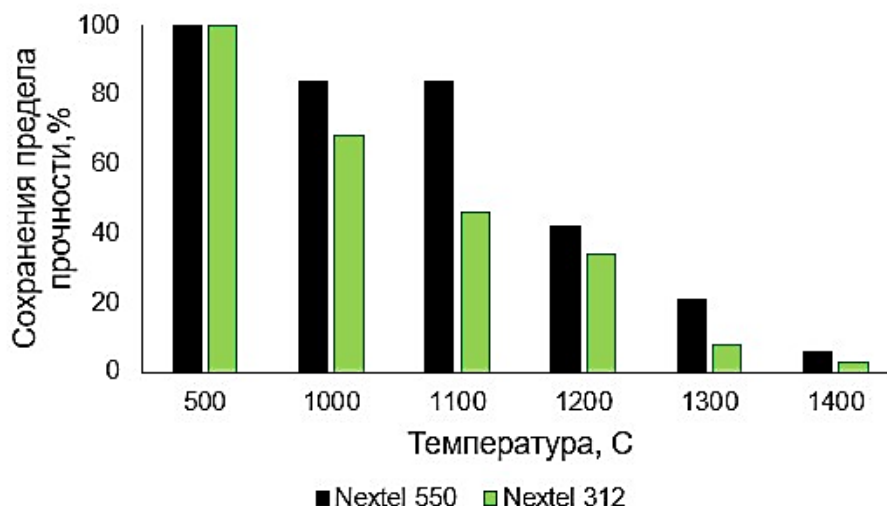


Рис. 1 – Сохранение предела прочности керамических нитей 3M™ Nextel™ 312 и 3M™ Nextel™ 550 от температуры

На сегодняшний день керамические комплексные нити производятся ФГУП «ВИАМ» в лабораторных условиях. Механические свойства зарубежных нитей, вырабатываемых в условиях промышленного производства, превышают аналогичные характеристики отечественных нитей. В таблице 1 представлены разрывная нагрузка (Pp), диаметр (d), предел прочности (σ) элементарных нитей 3M™ Nextel™ 610 [5], 3M™ Nextel™ 720 [6] и ФГУП «ВИАМ» [7].

Таблица 1

Разрывная нагрузка, диаметр, прочность элементарных нитей зарубежного и отечественного производства

Наименование параметра	3M™ Nextel™ 610 (образец А0168)			3M™ Nextel™ 720 (образец А0174)			Отечественная нить ФГУП «ВИАМ»		
	Pp , сН	d , мкм	σ , МПа	Pp , сН	d , мкм	σ , МПа	Pp , сН	d , мкм	σ , МПа
Среднее значение	31,5	11,3	3077	23,5	12,2	1964	8,6	11,9	865,9
Коэффициент вариации	0,12	0,046	0,11	0,147	0,045	0,146	0,044	0,14	0,287

На основании статистического анализа прочности твердых тел показано, что зависимость предела прочности от диаметра элементарных нитей описывается показательной функцией и аппроксимируется прямой линией в логарифмических координатах:

$$\ln \bar{Y} = A_Y - B_Y \ln d, \quad (1)$$

где \bar{Y} – среднее значение прочности; d – диаметр элементарной нити; A_Y – коэффициент регрессии, определяющий местоположение линии в осях координат; B_Y – коэффициент регрессии, определяющий наклон линии.

На рисунке 2 представлена зависимость предела прочности от диаметра элементарных нитей 3M™ Nextel™ 720 [6] (рисунок 2 а) и ФГУП «ВИАМ» (рисунок 2 б) в логарифмических координатах.

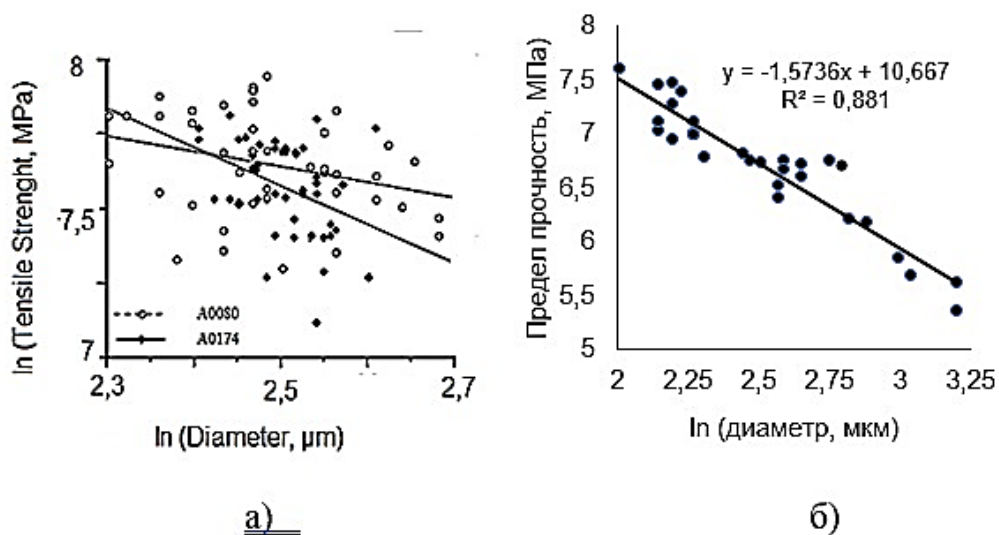


Рис. 2 – Зависимость предела прочности от диаметра зарубежных (а) и отечественных (б) элементарных нитей в логарифмических координатах

Бóльший наклон линий для образцов отечественных нитей на рисунке 2 б соответствует бóльшей дефектности, по сравнению с зарубежными нитями.

Проведенные исследования показали, что механические свойства керамических комплексных нитей из оксида алюминия отечественного производства позволяют вырабатывать крученые нити для гибких высокотемпературных уплотнений [7, 8]. Однако низкие механические свойства комплексных нитей могут стать препятствием к эффективной работе уплотнений в реальных условиях эксплуатации. Предел прочности

элементарных нитей 3M™ Nextel™ 550 при температуре 20 °C равный 2000 МПа снижается до 1680 МПа при температуре 1100 °C и до 120 МПа при температуре 1400 °C [1]. Для отечественных элементарных нитей в случае аналогичного снижения предел прочности составит 726 МПа и 52 МПа соответственно.

По данным технических отчетов NASA [3, 9] снижение механических свойств керамических нитей 3M™ Nextel™ при температурах выше 1100 °C приводит к заметному снижению эксплуатационных свойств шнуров наполненных.

Низкие механические свойства элементарных и комплексных нитей из оксида алюминия отечественного производства не позволяют вырабатывать крученые нити и тем самым препятствуют созданию эффективных гибких высокотемпературных уплотнений.

Повышение механических свойств комплексных нитей достижимо при проведении разработок и исследованиях для следующих вариантов:

1. Повышением механических свойств элементарных нитей с сохранением количества элементарных нитей в комплексных нитях.
2. Увеличением количества элементарных нитей в комплексной при сохранении механических свойств элементарных нитей.
3. Увеличением количества элементарных нитей в комплексной и увеличение механических свойств элементарных нитей.

Рассмотрим указанные выше варианты. Методика проектирования расчета разрывной нагрузки крученых нитей из оксида алюминия рассмотрены в работах [10, 11, 12].

Расчет разрывной нагрузки комплексных и крученых нитей проводился по формулам К.И. Корицкого [13].

Расчет разрывной нагрузки комплексных нитей, состоящих из m_0 элементарных нитей проводился по формуле:

$$P_0 = pm_0\eta \quad (2)$$

Расчет разрывной нагрузки одиночных крученых нитей проводился по формуле:

$$P_1 = P_0 (1 + \eta\mu\cos\beta_c\sin\beta_c), \quad (3)$$

Расчет разрывной нагрузки однокруточных и многокруточных нитей, состоящих из m_1 стренг проводился по формуле:

$$P_2 = P'_1 m_1 \cos\beta'_2, \quad (4)$$

В таблице 2 представлены результаты расчета разрывной нагрузки отечественных комплексных нитей (P_0) одиночных нитей (P_1) для вариантов № 1, № 2, № 3.

Таблица 2

Расчетная разрывная нагрузка комплексных и одиночных нитей,
удельная разрывная нагрузка одиночных крученых нитей

№	Диаметр элементарной нити, мкм	Разрывная нагрузка элементарной нити, сН	Предел прочности элементарной нити, МПа	T , текс	m_0	P_0 , Н	P_1 , Н	P_y , сН/текс
1	12	15	1340	25	80	2,40	3,98	19,9
2	12	8,6	860	62,5	200	2,03	2,51	4,02
3	12	15	1340	62,5	200	4,80	9,12	15,01

В таблице 3 представлены структура, результаты расчета разрывной нагрузки крученых нитей (P_2) для вариантов № 1, № 2, № 3.

Таблица 3

Структура, расчетная разрывная и удельная разрывная нагрузка однокруточных и многокруточных нитей для вариантов № 1, № 2, № 3

№	Количество элементарных нитей, шт.	Предел прочности элементарной нити, МПа	Структура крученой нити	T , текс	P_2 , Н	P_y , сН/текс
1	80	1340	1 × 2	50	7,59	15,18
	80	1340	1 × 2 × 2	100	14,24	14,24
2	200	860	1 × 2	123	5,06	4,12
	200	860	1 × 2 × 2	236	11,58	4,91
3	200	1340	1 × 2	123	21,89	17,79
	200	1340	1 × 2 × 2	236	53,01	22,50

При анализе результатов расчетов удельная разрывная нагрузка многокруточных нитей структуры $1 \times 2 \times 2$ будут сравниваться с удельной разрывной нагрузкой многокруточной нити марки ОА–12–25×1×2×2–100 линейной плотностью 100 текс ($m_0 = 80$ шт., $\sigma = 860$ МПа) равной 10,13 сН/текс [8].

Анализ результатов расчетов, представленных в таблице 3 показывает, что отработка технологии производства комплексных нитей по варианту № 1 требует проведения трудоемких исследований по увеличению предела прочности элементарных нитей. Преимуществом варианта №1 является наличие соответствующей фильеры и отработанная технология выработки комплексных нитей.

Производство комплексных нитей по варианту № 2 требует разработки новой фильеры и отработки технологии выработки комплексных нитей с количеством элементарных нитей, равным 200 шт.

Необходимо отметить, что исследования, проведенные 3M Company, продемонстрировали, что снижения затрат на производство возможно достичь увеличением количества элементарных нитей в комплексной нити с сохранением их номинального диаметра [14].

Производство комплексных нитей по варианту № 2 требует проведения исследований и разработок в части увеличению предела прочности элементарных нитей и отработки технологии выработки комплексных нитей с количеством элементарных нитей равным 200 шт.

Выводы и рекомендации

Представленные в таблице 2 и таблице 3 данные показывают, что при средней разрывной нагрузке равной 15 сН (вариант № 1) удельная разрывная многокруточной нити увеличивается на 40 %. При сохранении средней разрывной нагрузки равной 8,6 сН и увеличении количества элементарных нитей с 80 до 200 шт. (вариант № 2) удельная разрывная многокруточной

нити уменьшается на 51 %. При увеличении средней разрывной нагрузки элементарных нитей до 15 сН и увеличение количества элементарных нитей с 80 до 200 шт. (вариант № 3) удельная разрывная многокруточной нити увеличивается на 120 %.

Таким образом, проведение исследований по варианту № 3 обеспечит высокие механические свойства крученных нитей и высокие эксплуатационные свойства гибких высокотемпературных уплотнений.

Список литературы

1. Bruce M. Steinetz. A Test Fixture for Measuring High-Temperature Hypersonic-Engine Seal Performance / Bruce M. Steinetz. – NASA Technical Memorandum 103658. Lewis Research Center Cleveland, Ohio. December, 1990. 20 p. URL: <http://www.sti.nasa.gov>.

2. Bruce M. Steinetz, Michael L. Adams, Paul A. Bartolotta, Ram Darolia, Andrew Olsen. High Temperature Braided Rope Seals for Static Sealing Applications/ Bruce M. Steinetz. – NASA Technical Memorandum 107233. Lewis Research Center Cleveland, Ohio. 07, 1996. 14 p. URL: <http://www.sti.nasa.gov>.

3. Bruce M. Steinetz, Michael L. Adams. Effects of Compression, Staging, and Braid Angle on Braided Rope Seal Performance/ Bruce M. Steinetz. – NASA Technical Memorandum 107504. Lewis Research Center Cleveland, Ohio. 07, 1997. 14 p. URL: <http://www.sti.nasa.gov>.

4. Kimberly M. Johnson. A study of the embrittlement of NEXTEL™ ceramic oxide fiber. A Thesis in Candidacy for the Degree of Master of Science in Chemistry. Lehigh University (USA) 2003. 189 p. <http://preserve.lehigh.edu/etd>.

5. David M. Wilson. Statistical tensile strength of Nextel™ 610 and Nextel™ 720 fibers / M. Wilson David. Journal of Materials Science. May 1997, Volume 32, Issue 10, p.p. 2535-2542. https://www.researchgate.net/publication/226508562_Statistical_Tensile_Strength_of_Nextel™_610_and_Nextel™_720_Fibres.

6. Deléglise F. Microstructure and mechanical properties of nanocomposite oxide system: the Nextel™ 720 fiber / F. Deléglise, M.H. Berger, A.R. Bunsell. Journal of the European Ceramic Society 21 (5): 569-580 https://www.researchgate.net/publication/223459536_Microstructural_stability_and_room_temperature_mechanical_properties_of_the_Nextel_720_fibre.

7. Медведев А.В. Разработка и исследование технологии получения трощено-крученных нитей из оксида алюминия : дис. ... канд. техн. наук: 05.19.02. /А.В. Медведев; МГТУ им. А.Н. Косыгина. М., 2012. 243 с.

8. Медведев А.В. Разработка научных основ технологии производства крученных нитей из оксида алюминия для гибких высокотемпературных уплотнений: дис. ... докт. техн. наук: 05.19.02. / А.В. Медведев; СПГУТД – С-Пб., 2022. 293 с.

9. Bruce M. Steinetz, Patrick H. Dunlap, Jr. Feasibility Assessment Seals for Extreme of Thermal Barrier/ Bruce M. Steinetz. – NASA Technical Memorandum 208484. Lewis Research Center Cleveland, Ohio. July 1998. 18 p. URL: <http://www.sti.nasa.gov>.

10. Медведев А.В., Капитанов А.Ф., Жариков Е.И. Ивахненко Ю.А., Зимичев А.М., Степанова Е.В., Оптимизация круток трощёно-крученных тугоплавких нитей // Химические волокна. 2011. №6. С. 49–51.

11. Жариков, Е.И. Исследование неравновесности крученных нитей из оксида алюминия в условиях оптимизации круток / Е. И. Жариков, А. В. Медведев // Химические волокна. 2017. № 1. С. 42–44.

12. Медведев, А.В. Проектирование крученных нитей из оксида алюминия для гибких высокотемпературных уплотнений/ А.В. Медведев // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2020. – №1, том 47. – С. 89 – 93.

13. Корицкий К.И. Инженерное проектирование текстильных материалов. М.: Легкая индустрия, 1971, 352 с.

14. Ceramic Matrix Composites. Fiber Reinforced Ceramics and their Applications. Edited by Walter Krenkel. 2008. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. - 418 p. [https:// www.b-ok.global/](https://www.b-ok.global/).

УДК 620.17: 658.5

ОРГАНИЗАЦИЯ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СЛИЧИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ПРОВАЙДЕРОМ МСИ ВИАМ

П.В. Шершак¹, к.т.н.; Н.О. Яковлев¹, к.т.н.;

И.В. Гулина¹, А.С. Демченко¹

P.V. Shershak¹, N.O. Yakovlev¹,

I.V. Gulina¹, A.S. Demchenko¹

admin@viam.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)

Аннотация

Необходимость участия лабораторий в межлабораторных сличительных испытаниях (МСИ) установлена требованиями стандарта ГОСТ ISO/IEC 17025-2019. В виду отсутствия провайдеров проверки квалификации по большинству показателей механических свойств (для некоторых материалов программы проверки квалификации по механическим свойствам отсутствуют в принципе) лаборатории сталкиваются с рядом проблем при попытке организовать МСИ самостоятельно.

Приводится обзор основных проблем, которые возникают у испытательных лабораторий при попытке организовать МСИ по определению физико-механических показателей самостоятельно.

Описывается процесс организации МСИ в созданном в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ Провайдере МСИ.

Ключевые слова:

межлабораторные сличительные испытания, межлабораторные сравнительные испытания, провайдер проверки квалификации, Провайдер МСИ ВИАМ, физико-механические свойства, металлический материал, пластмасса, полимерный композиционный материал, оценка характеристик функционирования

Введение

Для многих испытательных и аналитических лабораторий из разных отраслей промышленности понятие межлабораторных сличительных испытаний является не новым, однако существуют отдельные отрасли, для которых аккредитация лабораторий (например, в национальной системе аккредитации) не является обязательным требованием и следовательно не является обязательным выполнение требований ГОСТ ISO/IEC 17025-2019. К таким лабораториям, в том числе, могут относиться лаборатории, проводящие квалификационные физико-механические испытания и экспериментальное определение деформационных и прочностных характеристик материалов [1–3] на отраслевых предприятиях, участвующих в процессах проектирования, производства и эксплуатации авиационной техники и сложных технических систем. Эти лаборатории не всегда в полной мере осознают необходимость участия в межлабораторных сличительных испытаниях и в целом не планируют изменять что-то в практике ведения своей деятельности, что является неприемлемым для лабораторий оценивающих качество материалов и соответствующей продукции. В целом к таким лабораториям и обращена данная работа.

Следует обратить внимание на терминологию, установленную в ГОСТ ISO/IEC 17043-2013. Для многих специалистов метрологов она кажется

некорректной ввиду устоявшихся за десятилетия основных метрологических понятий в Российской Федерации. Поэтому оговоримся сразу, что при упоминании термина межлабораторные сличения (сличительные испытания) имеется ввиду межлабораторные сравнения (сравнительные испытания). Напомним основные термины:

Межлабораторные сличительные испытания (МСИ) это полный цикл от организации и выполнения до оценивания результатов испытаний на одном и том же или нескольких подобных образцах в двух или более лабораториях по заранее установленным требованиям.

Проверка квалификации лаборатории это оценивание лаборатории по определенным критериями по результатам межлабораторных сличительных испытаний.

И наконец, та организация, которая берет и несет всю ответственность по разработке и выполнению программы проверки квалификации лабораторий посредством МСИ называется **Провайдером проверки квалификации**.

Необходимость участия в МСИ

Отметим, что МСИ – это один из важнейших и эффективных инструментов, при помощи которого лаборатория может понять уровень своей квалификации и подтвердить свою компетентность в области проведения испытаний и измерений [4–6].

Руководители лабораторий и ответственные специалисты в частности по физико-механическим испытаниям очень хорошо знают, что недостаточно иметь поверенные средства измерений, квалифицированный персонал, аттестованные методики и другие отдельно взятые элементы. Наличие их по отдельности еще не гарантирует того, что будут получены корректные результаты испытаний. Важно чтобы все эти элементы в совокупности работали корректно и оценить это можно с помощью МСИ.

МСИ помогают обнаружить внутренние проблемы лабораторий и испытательных центров, которые могут быть не заметны в рабочем процессе.

К таким проблемам можно отнести:

- нарушение или отклонение от методик проведения испытания и измерений;
- применение неисправных средств или средств измерений с недопустимыми отклонениями;
- неэффективность внутрилабораторного контроля;
- ошибки, которые возникают при расчетах определяемых показателей или записей результатов измерений и испытаний;
- ошибки при введении данных в программное обеспечение, при переносе данных из машин и журналов в протоколы и т.д.;
- низкая квалификация персонала;
- нарушения в процедурах подготовки к проведению испытаний, в пробоподготовке и ряд других.

Рассмотрим факторы, которые мотивируют лаборатории участвовать в МСИ.

Лаборатории, которые аккредитованы в Росаккредитации (или других органах по аккредитации) или планируют аккредитоваться знают хорошо, что участие в МСИ это требование стандарта ГОСТ ISO/IEC 17025-2019, которое они должны соблюдать. В этом стандарте указано, что лаборатория должна осуществлять мониторинг своей деятельности путем сравнения с результатами других лабораторий.

Что же касается неаккредитованных лабораторий, даже если по какой-то причине они не знакомы со стандартом ГОСТ ISO/IEC 17025-2019, что уже маловероятно, то трудно будет найти ответственного руководителя лаборатории, который не был бы заинтересован в том, чтобы отслеживать квалификацию лаборатории и понимать насколько корректны и адекватны те

результаты, которые лаборатория выдает. Затронем и такой аспект: неаккредитованные лаборатории могут никому не демонстрировать результаты своего участия в МСИ и оставить их «при себе», потому что им не надо отчитываться перед аккредитуемыми органами, а только перед заказчиком.

Здесь уже у самих заказчиков может появиться интерес в том, чтобы лаборатория, которая оказывает им услуги участвовала в МСИ, если у заказчика нет требований к обязательной аккредитации лаборатории.

Возвращаясь к требованию стандарта ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 (п. 7.7.2), который оговаривает варианты осуществления мониторинга деятельности лаборатории следующими мероприятиями или одним из них:

а) «участие в проверках квалификации» и в примечании к этому пункту ГОСТ дает пояснение, что речь идет о Провайдерах, которые организуют работы (программы) по проверке квалификации лабораторий [7], т. е. лаборатории предлагается принимать участие в таких программах. Причем сами Провайдеры также проходят аккредитацию на осуществление этого вида деятельности и зачастую аккредитуются теми же органами, которые аккредитуют лаборатории. Этот вариант вполне понятен.

или

б) «участие в межлабораторных сличениях, отличных от проверок квалификации». Вот здесь по опыту общения с испытательными лабораториями у них возникают затруднения в интерпретации данного пункта. Очевидно, что раз в первом случае имелось ввиду участие в МСИ, которые организуют Провайдеры проверки квалификации, то в данном случае выходит, что лаборатория сама может организовать такие межлабораторные сличения. Получается, что лаборатория-организатор должна найти другую лабораторию (одну как минимум исходя из определения МСИ), которая согласится принять участия в сравнительных испытаниях.

И тут возникает ряд вопросов. Кто будет анализировать и оценивать результаты таких сличительных испытаний? Кажется, что это лаборатория-организатор как иницилирующее и заинтересованное в этих испытаниях лицо, но тогда у проверяющих органов возникает вопрос о непредвзятости данного анализа и оценки результатов. Поскольку получается, что лаборатория-организатор проводит анализ своих результатов в сравнении с другой лабораторией для оценки самой себя. Для исключения этого лаборатория должна найти независимую сторону по оценке результатов, а это как правило и есть Провайдер, что приводит нас к первому варианту: «участие в проверках квалификации». Да и если межлабораторные испытания проводятся только в двух лабораториях, где гарантия, что они обе показывают корректные результаты испытаний. Есть еще ряд проблем, которые не всегда возможно решить если лаборатория самостоятельно пытается организовать межлабораторные сличения.

Основные проблемы организации МСИ по физико-механическим испытаниям

По результатам опроса, проведенного Росаккредитацией среди почти 600 респондентов, потребность в участии в МСИ по определению физико-химических и механических показателей находится на втором месте после объектов окружающей среды. (почти 17 % опрошенных) [8]. Видно, что потребность принять участие большая, однако при необходимости участия в МСИ лаборатория сталкивается со следующими проблемами [9]:

1. Отсутствие провайдеров проверки квалификации для большинства физико-механических показателей металлических материалов, а для некоторых материалов, такие как полимерные композиционные материалы, Провайдеры МСИ раньше отсутствовали в принципе¹.

¹ Провайдер МСИ ВИАМ с 2021 г. реализует программы проверки квалификации по испытаниям полимерных композиционных материалов.

2. Предположим, что не найдя подходящих программ у Провайдеров лаборатория пробует организовать МСИ собственными силами. Допустим, что решены организационные проблемы, найдено достаточное количество участников МСИ и независимая сторона, которая оценит полученные участниками результаты. Тогда необходимо обеспечить корректность организации МСИ: исключить предвзятость, обеспечить конфиденциальность, разработать программы, инструкции по испытаниям и ряд других организационных документов в соответствии с которыми будет проводиться МСИ.

3. Следующая проблема – отсутствие стандартных образцов для определения физико-механических свойств, потому что таких образцов на сегодняшний момент в свободном доступе нет.

4. Установить физико-механические свойства образца не вызывает трудностей, но повторить замеры на этом образце уже не представится возможным ввиду однократности измерений из-за разрушения образца. Необходимо, чтобы значения физико-механических показателей устанавливались для образца по подобным ему образцам или использовались образцы априори с одинаковыми показателями физико-механических свойств.

5. Для решения предыдущей проблемы необходимо использовать однородные и стабильные полуфабрикаты, из которых будут изготавливаться образцы. Получается, что лаборатория должна не только приобрести полуфабрикаты с документами, подтверждающими их качество, но и провести работы по оценке однородности и стабильности изготавливаемых из этих полуфабрикатов образцов, чтобы доказать одинаковость их свойств, иначе сравнение результатов по межлабораторным испытаниям будет некорректным.

В итоге, если лаборатория пытается самостоятельно организовать МСИ, ей необходимо подготовить комплект организационных документов,

иметь качественный материал, провести работы по оценке его однородности и стабильности, качественно изготовить образцы, координировать работу с другими лабораториями-участниками, провести испытания, найти независимую сторону, которая проведет достаточно специфическую статистическую обработку данных и оценку результатов, а также еще ряд технических нюансов, что все в целом по трудоемкости, затратам времени и финансов становится многократно более невыгодным по сравнению с затратами на участие в МСИ, организуемых Провайдерами проверки квалификации.

Таким образом, для решения всех этих проблем достаточно только решить первую проблему – найти необходимого Провайдера в области физико-механических испытаний металлических и неметаллических материалов такая проблема была решена в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ.

Провайдер МСИ ВИАМ

Организация подобных работ проводится в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ уже на протяжении нескольких лет, а в 2021 году в части организации и проведения МСИ институтом был достигнут новый ключевой этап. На базе лаборатории «Прочность и надёжность материалов воздушного судна» им. Профессора С.И. Кишкиной [10] был создан Провайдер МСИ ВИАМ и самой главной оценкой его компетентности является аккредитация в Федеральной службе по аккредитации (Россакредитация). Провайдер внесен в реестр аккредитованных лиц под уникальным номером RA.RU.430289.

На сегодняшний день Провайдер МСИ ВИАМ проводит программы проверки квалификации по испытаниям металлических материалов (алюминий, сталь, титан, жаропрочные сплавы), пластмасс, полимерных композиционных материалов. Список определяемых показателей довольно

широк: временное сопротивление, условный предел текучести, модуль упругости, относительное удлинение, относительное сужение, ударная вязкость, количество циклов до разрушения при испытаниях на малоцикловую усталость, критический коэффициент интенсивности напряжений, твердость по Роквеллу, Бринеллю, Виккерсу, прочности при сжатии, сдвиге в плоскости листа, межслойном сдвиге и др.

Порядок организации МСИ начинается с ежегодно формируемого плана проведения МСИ на год. Данный план является открытым, с ним могут ознакомиться все потенциальные участники на сайте Провайдера МСИ ВИАМ (ptp.viam.ru).

В соответствии с этим планом закупаются полуфабрикаты, изготавливаются образцы с обеспечением высокого качества изготовления, проводится оценка их однородности и стабильности. Для этого определенным образом проводится отбор образцов от полуфабрикатов. Испытания образцов проводятся в экспертной лаборатории, а затем по специально разработанным программам оценивается их однородность и стабильность. Здесь необходимо уточнить, что на данном этапе не устанавливаются приписанные значения, по которым будут сравниваться участники.

Существуют разные виды схем проведения МСИ. Для физико-механических испытаний наиболее подходящая – параллельная схема. По этой схеме образцы направляются всем участникам одновременно (параллельно). Каждому изготовленному образцу присваивается уникальный шифр, образцы должным образом упаковываются и случайным образом распределяются среди участников. Образцы сопровождаются специальной инструкцией, которая содержит всю информацию о том, как надо обращаться с образцами, по каким методикам проводить испытания и как представлять полученные результаты. Важно учесть, что если лаборатории будут использовать разные стандарты для определения одного показателя физико-

механических свойств, то это приведет к получению различных результатов [11].

Основные методы испытаний, по которым Провайдер МСИ ВИАМ проводит проверку квалификации лабораторий это: ГОСТ 25.502-79, ГОСТ 25.506-85, ГОСТ 1497-84, ГОСТ 2999-75, ГОСТ 9012-59, ГОСТ 9013-59, ГОСТ 9454-78, ГОСТ 9651-84, ГОСТ 11262-2017, ГОСТ 11701-84, ГОСТ 18895-97, ГОСТ 21559-76, ГОСТ 32658-2014, ГОСТ 33519-2015, ГОСТ 34370-2017, ГОСТ Р 52956-2008, ГОСТ Р 54153-2010, ГОСТ Р 55135-2012, ГОСТ Р 56785-2015, ГОСТ Р 57739-2017 и др. В виду особенностей нашей национальной стандартизации [12], в инструкциях, направляемых участникам могут устанавливаться дополнительные требования к методике проведения испытаний. Поэтому внимательное изучение инструкции по проведению испытаний образцов является элементом проверки квалификации, как показывает опыт – несоблюдение инструкции одна из самых частых ошибок участников [13].

Ключевым моментом является указание для лабораторий, что они должны обращаться с образцами также как они обращаются с образцами, которые они испытывают в своей повседневной работе. Понятно, что это необходимо для того чтобы выявить ошибки, которые могут быть связаны с этим процессом.

Далее участники в отведенный им период времени проводят испытания и направляют свои результаты обратно Провайдеру МСИ ВИАМ. Испытанные образцы при этом возвращать не требуется.

По результатам проведенных испытаний Провайдер проводит статистический обработку полученных данных. Используются методы статистического анализа, установленные в ГОСТ Р 50779.60-2017, которые учитывают возможное наличие грубых промахов и нивелируют влияния выбросов, для чего используются методы робастного анализа (итеративные алгоритмы А и С). Вот на этом этапе и уславливаются приписанные значения

и другие опорные статистические показатели, с которыми будут сравниваться результаты участников. Обращаем внимание, что в большинстве случаев приписанные значения устанавливаются по результатам полученным самими участниками на основе статистических методов, а не по результатам какой-то одной апелляционной лаборатории.

Далее проводится оценка участника, т.н. оценка характеристик функционирования участника по каждому определяемому участником показателю, (например, по пределу прочности или модулю упругости). Для каждого определяемого показателя оценка устанавливается по z-индексу, а критериями оценки являются значения этого z-индекса в соответствии с требованиями ГОСТ ISO/IEC 17043-2013. В зависимости от величины z индекса возможны три оценки:

- удовлетворительно;
- сомнительно;
- неудовлетворительно.

Каждому участнику выдается свидетельство об участии (форма которого одобрена Росаккредитацией) и подробный отчет с результатами участия.

В отчетах приводятся результаты МСИ в разном представлении. В табличной форме, с указанием результатов всех участников и в графических представлениях. Важно отметить, что все участники зашифрованы. Провайдер МСИ ВИАМ неукоснительно соблюдает требования конфиденциальности (требования ГОСТ ISO/IEC 17043-2013 и надзорных органов, в т.ч. Росаккредитации). Каждый участник не знает какие лаборатории принимали участие в МСИ, но видит среди них свой результат.

На Рисунке 1 приведено распределение гипотетических (условных, приведенных в качестве примера) результатов, где каждая точка соответствует определенной лаборатории (Индекс Участника по оси абсцисс) и показывает среднее значение, которая получила лаборатория по данному

показателю (по оси ординат). Центральная горизонтальная линия – обозначает приписанное значение, которое «стремятся» получить участники. Другие горизонтальные (пунктирные и штрих-пунктирные) линии обозначают границы z-индекса, «выходя» за которые участник получает сомнительную или неудовлетворительную оценку по данному показателю.

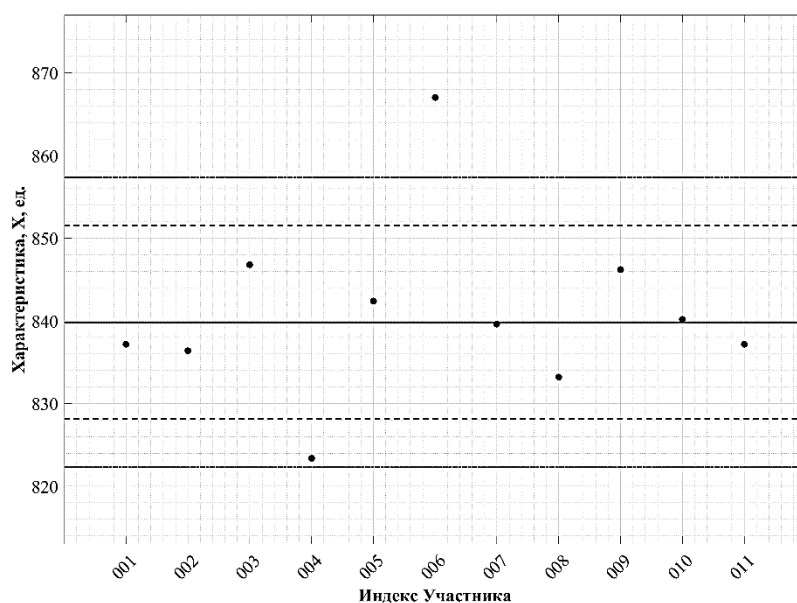


Рис. 1 – Графическое представление гипотетических (условных) результатов МСИ

На Рисунке 2 показано дополнительное графическое представление также гипотетических (условных, приведенных для примера) результатов МСИ, где каждая точка это результаты отдельной лаборатории, но в данном случае помимо значений определяемого показателя по оси абсцисс приводится еще и стандартное отклонение по оси ординат. Границы представлены в форме «ворот». По горизонтали эти границы соответствуют z-индексу, а по вертикали стандартному отклонению повторяемости. Таким образом, участник наглядно видит свои результаты не только в границах z-индекса, но и границах условно допустимых отклонений.

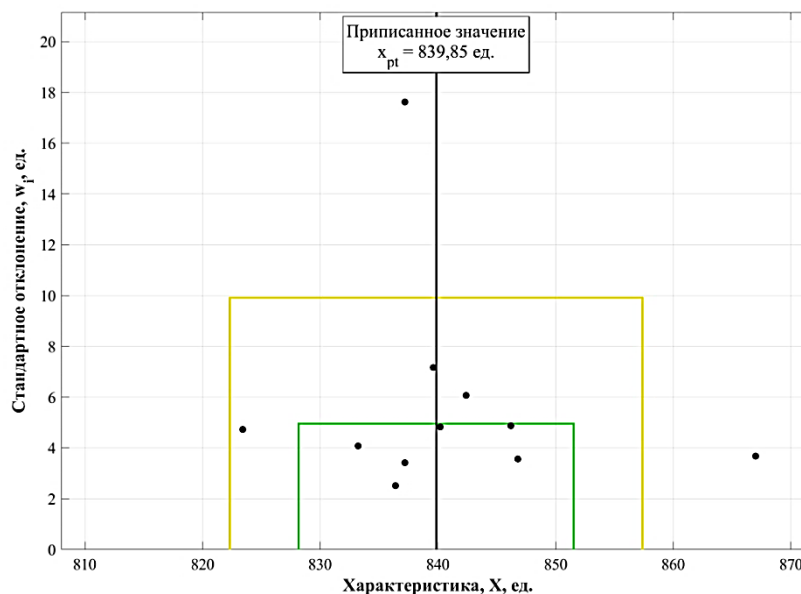


Рис. 2 – Дополнительное графическое представление гипотетических (условных) результатов МСИ с учетом разбросов получаемых участниками значений

Заключение

По нашему опыту организации и проведения МСИ необходимо отметить очень важный факт. Лаборатории, которые уверены в своей компетентности и не считают нужным принимать участие в МСИ в некоторых случаях получают оценки отличные от удовлетворительных и обнаруживают серьезные проблемы в процессах своей деятельности. Видя со стороны картину результатов участия лабораторий в МСИ по физико-механическим испытаниям в целом хочется призвать руководителей лабораторий и ответственных специалистов регулярно проверять квалификацию своей лаборатории. На сайте провайдера ВИАМ ptp.viam.ru есть вся необходимая информация о программах МСИ, порядке и стоимости участия. Достаточно заполнить заявку на сайте и направить ее в адрес Провайдера МСИ ВИАМ. К участию в МСИ допускается любая испытательная лаборатория независимо от ее организационно-правовой формы и статуса аккредитации.

В заключении добавим: случается, что даже при получении неудовлетворительных результатов, лаборатория выражает слова

благодарности Провайдеру за реализацию возможности увидеть проблемы лаборатории со стороны, что свидетельствует о высоком уровне вовлеченности и ответственности руководства данной лаборатории. На наш взгляд, не так важен результат участия в МСИ, как реакция на него.

Список литературы

1. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Нужный Г.А. Квалификационные испытания и исследования прочности авиационных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С.440–448.
2. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Гриневич Д.В., Шершак П.В. Обзор критериев прочности материалов // Труды ВИАМ. URL: <http://www.journal.viam.ru>. 2019. № 9 (81). С.108–126.
3. Афанасьев А.В., Рабинский Л.Н., Шершак П.В., Экспериментальное определение деформационных и прочностных характеристик полимерных композиционных материалов // Механика композиционных материалов и конструкций. 2010. Т. 16. № 2. С. 214–222.
4. Карташова А.В., Халиков М.Р. МСИ как критерий аккредитации // Контроль качества продукции. 2015. № 1. С.27–30.
5. Карташова А.В., Прокошина Н.Ю., Халиков М.Р. Межлабораторные сравнительные испытания – внешний контроль качества работы лаборатории // Контроль качества продукции. 2018. № 9. С.36–39.
6. Чепкова И.Ф., Крейнин С.В., Пономарева О.И. Межлабораторные сравнительные (сличительные) испытания как доказательная база компетентности лабораторий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. № 2. С.70–72. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-70-72.
7. Мигин С.В. Провайдеры проверки квалификации – курс на импортозамещением услуг // Контроль качества продукции. 2015. № 10. С. 23–25.

8. Никитина О.В. Профессиональное сообщество об МСИ // Контроль качества продукции 2015. № 10. С. 26–27.

9. Шершак П.В., Яковлев Н.О., Гулина И.В., Демченко А.С. Особенности проведения межлабораторных сличительных физико-механических испытаний // Материалы XIV Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат». Москва, 2022.

10. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Автаев В.В. Современное состояние лаборатории им. профессора С.И. Кишкиной // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S4. С.136–139.

11. Шершак П.В., Славин А.В., Яковлев Н.О., Луценко А.Н., Лашов О.А. Особенности испытаний ПКМ на сдвиг в плоскости армирования методом растяжения под углом $\pm 45^\circ$. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. № 1. С.14–21. DOI: 10.31044/1994-6260-2020-0-1-14-21.

12. Шершак П.В. Особенности национальной стандартизации методов испытаний полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2019. № 2 (74). С. 77–88.

13. Карташова А.В. Тропынина Л.В. МСИ. Работа над ошибками // Контроль качества продукции. 2015. № 10. С.28–32.

УДК 620.17-419.8:678:539.43(470)

**ОЦЕНКА ПО КРИТЕРИЯМ ПРОЧНОСТИ И РЕСУРСА
ПЕРСПЕКТИВНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ
ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА С УЧЁТОМ
ЭКСПЛУАТАЦИОННО-КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ**

Г.Ф. Рудзей¹, д.т.н.; А.А. Калюта¹; А.И. Иванов²;

В.В. Борисевич²; А.А. Ярёмченко²

**EVALUATION ACCORDING TO THE CRITERIA OF STRENGTH
AND RESOURCE OF PERSPECTIVE CARBON PLASTICS
OF DOMESTIC PRODUCTION INCLUDING ACCOUNT
OPERATIONAL AND CLIMATIC FACTORS**

G.F. Rudzei¹, doctor of tech. sciences; A.A. Kalyuta¹;

A.I. Ivanov²; V.V. Borisevich², A.A. Yaremenko²

rudzeig@sibnia.ru, kalyuta47@mail.ru, ivanov_ai@okb.sukhoi.org,
vlborisevich@yandex.ru, yaremalex@mail.ru

¹*ФАУ «СибНИА им. С.А. Чаплыгина».*

¹*FAI "SibNIA im. S.A. Chaplygin"*

²*ПАО «Компания Сухой "ОКБ Сухого"»*

²*PJSC «Company Sukhoi" ОКВ Sukhoi"»*

Аннотация

С целью оценки возможности использования отечественных углепластиков в летательных аппаратах, осуществлён сравнительный анализ механических характеристик ряда полимерных композиционных материалов при различных видах эксплуатационно-климатических воздействий.

Ключевые слова:

композиционные материалы, статическая прочность, усталостная долговечность

Annotation

In order to assess the possibility of using domestic carbon fiber in aircraft, a comparative analysis of the mechanical characteristics of a number of polymer composite materials under various types of operational and climatic influences was carried out.

Keywords:

composite materials, static strength, fatigue life

Реферат

Всё более широкое применение находят полимерные композиционные материала при создании летательных аппаратов различного типа. На фоне введения множества санкций против нашей страны, актуальным является оценка конкурентоспособности отечественных углепластиков по критериям прочности и ресурса в сравнении с зарубежными аналогами.

В работе экспериментально исследованы механические характеристики углепластиков ВКУ-30К.УМТ49; ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.34; ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.38; ВКУ-25/СУТ49S; ВКУ-28/СУТ55(S) с учётом технологических, эксплуатационных и климатических факторов. Показана возможность применения ряда углепластиков в разрабатываемых или модернизируемых конструкциях.

Введение

Целью работы является изучение возможности использования конструкционных углепластиков для обеспечения достаточного уровня

экономической безопасности проекта и создающего задел для инновационного развития авиационной отрасли.

Осуществлена оценка по критериям прочности и ресурса образцов углепластиков отечественного производства с рядом зарубежных полимерных композиционных материалов (ПКМ). Испытания выполнены при статическом и циклическом нагружении при комнатной и повышенной температуре с учётом влагонасыщения. Рассмотрены две задачи:

1) сравнение механических характеристик углепластиков ВКУ-30КР14535 и ВКУ-30К.УМТ49 (изготовленных на основе углеродных жгутов отечественного производства) с учётом воздействия влажности и температуры;

2) анализ механических характеристик композитов отечественного производства (ВИАМ), предлагаемых для использования в самолётах «малой авиации», и композита Т800.

Образцы и методики исследований

Статические и усталостные испытания проведены на машинах типа MTS-50, MTS-10, оснащенной печью с регулятором температуры. Частота нагружения 5 Гц, минимальная нагрузка цикла приближалась к нулю. Исследования выполнены при комнатной и повышенной (задача 1, $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) температуре при растяжении и сжатии. Для исключения потери устойчивости при сжатии дополнительно использовано ограничивающее приспособление, изготовленное в соответствии с [1]. С помощью экстензометра определены модули упругости гладких образцов.

При решении задачи №1 часть образцов из ВКУ-30КР14535 и ВКУ-30К.УМТ49 предварительно выдерживали в климатической камере тепла-холода-влажности NANO-80-B-SB по методике Заказчика при температуре $80 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при относительной влажности не более 85 %. Влагонасыщение прекращалось при изменении массы образца по отношению

к среднему изменению за три предшествующих измерения не более, чем на 3 %. На металлографическом инвертированном микроскопе «ЛОМО МЕТАМ ЛВ-41» при усилении 50 крат исследованы поверхности образцов до и после влагонасыщения. Значительного различия в поверхностях образцов до и после влагонасыщения не выявлено.

Принята маркировка образцов из ПКМ ВКУ-30КР14535 – с индексом *n*, из ВКУ-30К.УМТ49 – с индексом *и*. Испытаны образцы, изготовленные в "ОКБ Сухого":

– образцы КН1-1 — без концентратора напряжений (гладкие, габариты 300 × 32 мм, ширина рабочей области 30 мм, испытания на растяжение);

– образцы КН4-1, КН5-1 соответственно с центральным зенкованным незаполненным и с заполненным болтом отверстием $d = 6$ мм (габариты 210 × 36 мм, испытания на растяжение);

– образцы КН10-1 и КН11-1 — соответственно с центральным зенкованным незаполненным и с заполненным болтом отверстием $d = 6$ мм (габариты 300 × 36 мм, испытания на сжатие);

Типы укладок образцов:

– типовая СЧФ ($0^\circ - 40\%$, $\pm 45^\circ - 40\%$, $90^\circ - 20\%$);

– кессон/оптимизированный ($0^\circ - 56\%$, $\pm 45^\circ - 32\%$, $90^\circ - 12\%$),

– квазиизотропная ($0^\circ - 25\%$; $\pm 45^\circ - 50\%$; $90^\circ - 25\%$).

Результаты испытаний образцов из ПКМ 30КР14535 ВКУ частично опубликованы в работах [2, 3].

При решении задачи № 2 осуществлено сравнение углепластиков, изготовленных из препрегов ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.34; ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.38; ВКУ-25/SYT49S; ВКУ-28/SYT55(S) с углепластиком НМ120 Т800-24К ER450–32% традиционного производства. Его характеристики: наполнитель углеродное волокно (нить) марки Т800 (количество филамент 24000); связующее: эпоксидное, марки ER450, содержание связующего 32 % ± 0,5 %; количество слоёв 40, толщина образцов ≈ 4,7 мм.

При изготовлении образцов в структурном подразделении ФАУ «СибНИА им. С.А. Чаплыгина» использованы 4 схемы укладки (50/40/10; 25/50/25; 50/30/20; 45/40/15), отражающие процентное содержание слоев ориентации 0° , 45° , 90° . Всего испытано ≈ 320 образцов из ВКУ и 84 образца из Т800. Виды испытаний:

- статическое растяжение (гладкие образцы 195×40 мм, ширина рабочей области 20 мм);
- статическое сжатие (пластины с габаритами 210×36 мм);
- испытания на ударное повреждение (пластины с габаритами 150×100 мм);
- испытания на межслойный сдвиг (пластины с шириной полосы $5h$, длиной $10h$, где h – толщина ПКМ);

Удары осуществлены на башенном копре Instron CEAST 9350. Была измерена глубина отпечатка (d).

При исследовании механических характеристик конструктивных элементов с учётом различных эксплуатационно-климатических и технологических факторов возникает значительное рассеяние результатов испытаний. На каждом режиме нагружения испытано по несколько образцов. Поэтому в работе использованы методы статистической обработки и анализа экспериментальных результатов [4]. Статистическая обработка результатов исследований статической прочности выполнена на основании гипотезы о нормальном законе распределения полученных данных, усталостной долговечности – на основании гипотезы о логарифмически нормальном законе распределения долговечности. На рисунках прямыми вертикальными отрезками обозначены 90 %-ные доверительные интервалы (ДИ) на средние значения разрушающих напряжений.

Результаты испытаний образцов из ВКУ-30КР14535 и ВКУ-30К.УМТ49

Сводные результаты статических испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты статических испытаний образцов

Схема укладки	Тип образца	ДИ на $\sigma_{ср.}$, МПа		Тип образца	ДИ на $\sigma_{ср.}$, МПа		
		Исходное состояние	После влагонас.		Исходное состояние	После влагонас.	$T=150^{\circ}\text{C}$
СЧФ	КН1-1п	837±68	921±34	КН1-1u	816±31	850±31	813±55
Кессон оптимизированный		956±110	–		934±40	1017±16	964±25
Квазиизотропная		663±22	–		785±35	–	654±27
СЧФ	КН4-1п	284±5,5	–	КН4-1u	431,4±15	384,3	–
	КН5-1п	307±4,4	–	КН5-1u	398,6± 8,7	435	–
	КН10-1п	-398±22,7	–	КН10-1u	-375,3±9,8	-359,6	–
	КН11-1п	-577±24,0	–	КН11-1u	-524,5±24,5	-563,1	–

Установлено следующее. Относительный прирост влагонасыщения ($\approx 3\%$) достигается при выдержке сравниваемых образцов в климатической камере в течение ≈ 120 суток. Прочностные характеристики образцов из ВКУ-30К.УМТ49 типа КН1-1u при растяжении при комнатной и повышенной температуре находятся в пределах 90 %-ных доверительных интервалов прочности аналогичных образцов из ПКМ ВКУ-30КР14535 (кроме случая укладки образцов СЧФ после влагонасыщения: прочность ниже на 7,7 %, но не меньше, чем образцов в исходном состоянии). Образцы с концентраторами напряжений (КН4-1u и КН5-1u) в исходном состоянии разрушены при более высоких напряжениях (соответственно на 34 % и 23 %). Влагонасыщение по сравнению с исходным состоянием, в основном, не ухудшило прочностные характеристики образцов ПКМ из жгутов отечественного производства при испытании на растяжение (возможны выбросы из-за рассеяния свойств). Отмечено снижение статической прочности образцов типа КН10-1u, КН11-1u по сравнению с зарубежными аналогами при сжатии соответственно на 6 и 9 %.

Результаты ресурсных испытаний приведены на рисунке 1, на котором по оси абсцисс отложены логарифмы усталостной долговечности, по оси ординат – максимальные напряжения цикла нагружения.

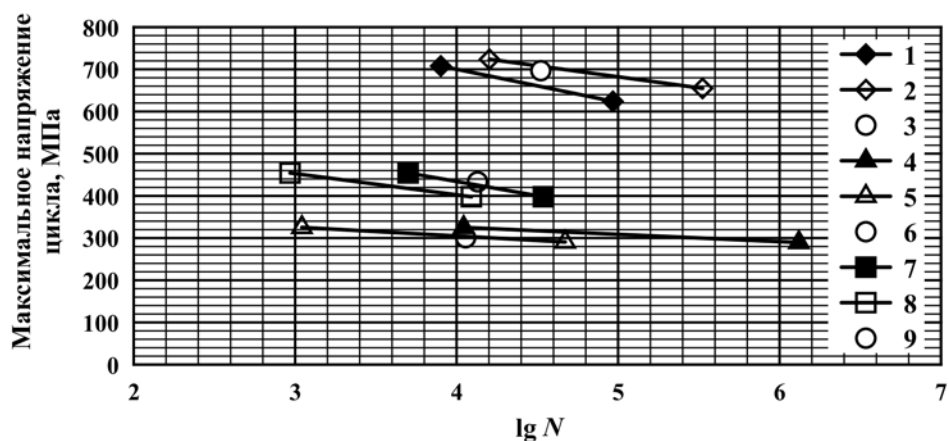


Рис. 1– Усталостная долговечность образцов из ПКМ ВКУ-30КР14535 (1, 2, 4, 5, 7, 8) и ВКУ-30К.УМТ49 (3, 6, 9). Образцы типа КН1-1 (1, 2, 3), КН10-1 (4, 5, 6), КН11-1 (7, 8, 9)

Значения напряжений при сжатии для образцов типа КН10-1, КН11-1 взяты по модулю. Темным цветом выделены результаты испытаний образцов в исходном состоянии, светлые точки – результаты после влагонасыщения. Образцы из ВКУ-30К.УМТ49 испытаны только после влагонасыщения.

Из рисунка следует, что после влагонасыщения усталостная долговечность образцов из углепластика со жгутами отечественного производства соответствует долговечности образцов из зарубежного аналога.

Результаты испытаний образцов из ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.34; ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.38; ВКУ-25/SYT49S; ВКУ-28/SYT55(S)

Результаты по вышеперечисленным видам испытаний углепластика НМ120 Т800-24К ER450-32 % приведены на рисунке 2, исследуемых отечественных ПКМ – на рисунках 3–6.

При оценке свойств ПКМ при ударе (сравнение рисунков 2а и 3) нужно иметь в виду, что толщина образцов была разная. В соответствии с

нормативной документацией различие в толщине компенсировалось вариацией массы падающего груза: для образцов из ВКУ-45 и Т800 она составляла 5,3 кг, для образцов из ВКУ-25 и ВКУ-28 — 10,3 кг. Наибольшее сопротивление повреждению при ударе характерно для углепластика НМ120Т800-24К ER450–32 %. Для всех схем укладки глубина отпечатка $\approx 0,3$ мм. Для углепластиков ВКУ-25/SYT 49 (S) (a) и ВКУ-28/SYT 55 (S) отмечен близкий диапазон глубины отпечатков (от 0,3 до 0,5 мм), причём лучшие значения для схемы укладки 25/50/25, наихудшие — для схемы укладки 50/40/10. Самая большая глубина отпечатков получена на композитах ВКУ-45Ж/VMТ-12 К.ОЖН.34 и особенно ВКУ-45 Ж/VMТ-12 К.ОЖН.38 (среднее до 1 мм при схеме укладки 25/50/25).

Величина кажущегося предела прочности при сдвиге (рисунки 2б, 4) образцов из ВКУ-25/SYT49(S), ВКУ-28/SYT 55 (S), Т800 примерно одинаковый. Диапазоны напряжений для всех углепластиков от 46 до ≈ 54 МПа. Лучшими характеристиками по кажущимся пределам прочности при сдвиге (кроме схемы укладки 45/40/15) обладают образцы из ВКУ-45 Ж/VMТ-12 К.ОЖН.38.

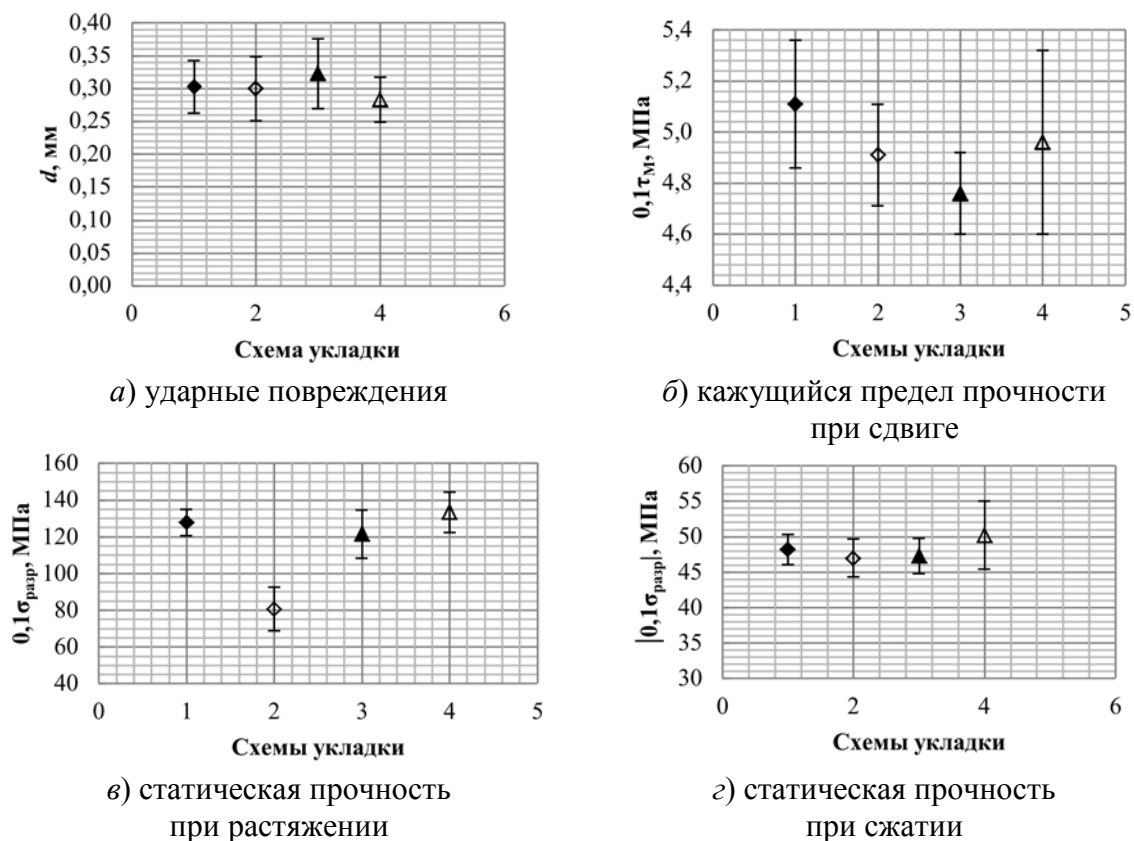


Рис. 2 – Результаты испытаний образцов из углепластика НМ120 Т800-24К ER450-32 %. Схемы укладки: 45/40/15 (1), 25/50/25 (2), 50/30/20 (3), 50/40/10 (4)

На графиках рисунков 2в, 5 показано, что при всех схемах укладки статическая прочность образцов при растяжении углепластика ВКУ-28/SYT55(S) сравнима с прочностью (и даже выше) образцов из углепластика НМ120 Т800-24К ER450-32 %. Наибольшая прочность отмечена при схеме укладки 50/40/10 (соответственно $\sigma_{разр} = 1400$ и ≈ 1350 МПа). Такая же прочность у образцов из углепластика ВКУ-28/SYT 55 (S) при схеме укладки 50/30/20 (у Т800 для этой схемы укладки $\sigma_{разр} = 1200$ МПа).

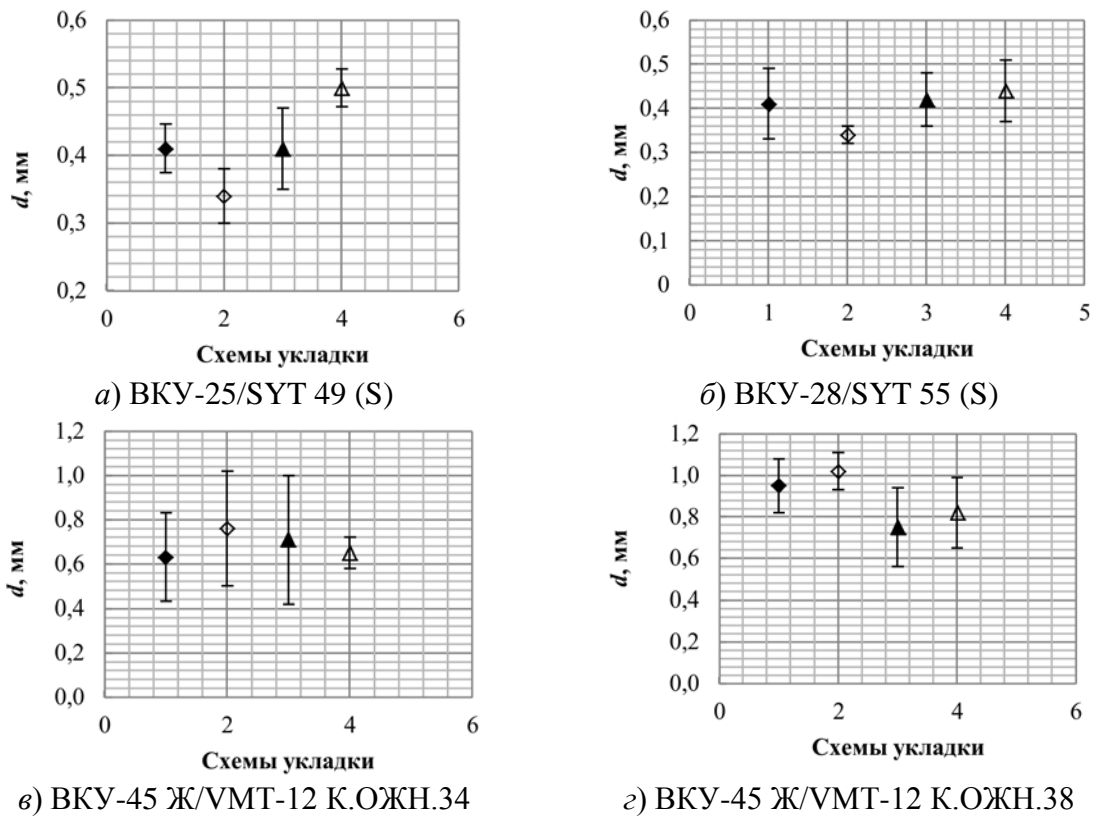


Рис. 3 – Результаты испытаний на удар образцов из углепластиков для схем укладки 45/40/15 (1), 25/50/25 (2), 50/30/20 (3), 50/40/10 (4)

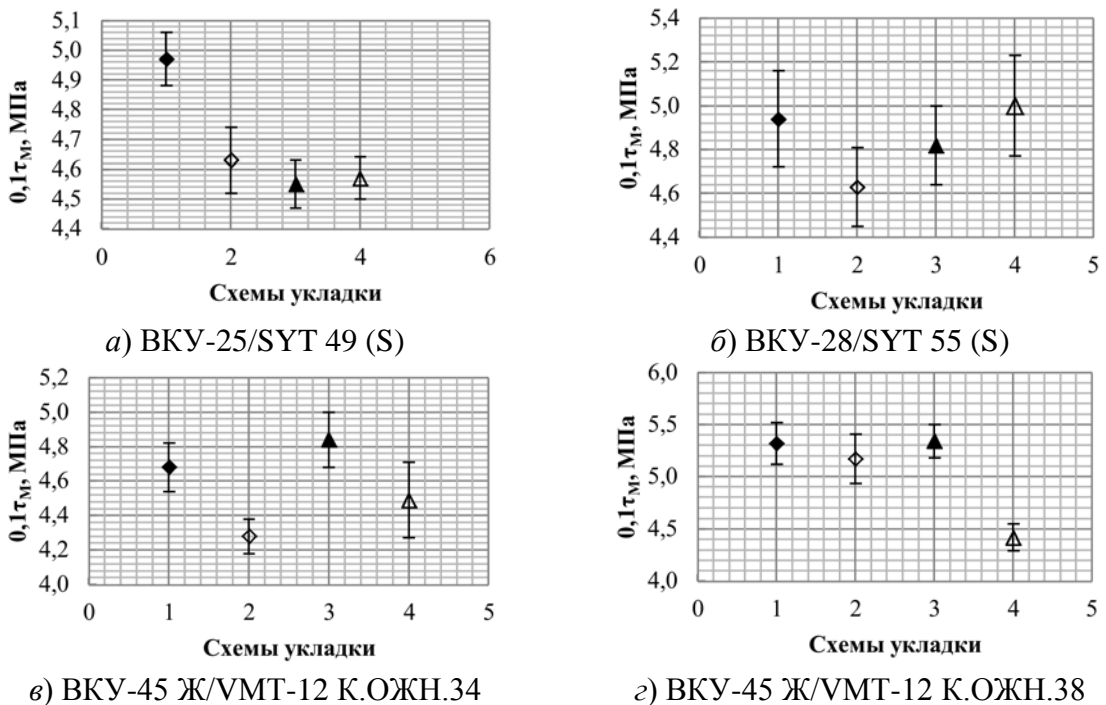


Рис. 4 – Влияние схемы укладки для образцов из углепластиков на кажущийся предел прочности при сдвиге. Схемы укладки: 1 – 50/40/10, 2 – 25/50/25, 3 – 50/30/20, 4 – 45/40/15)

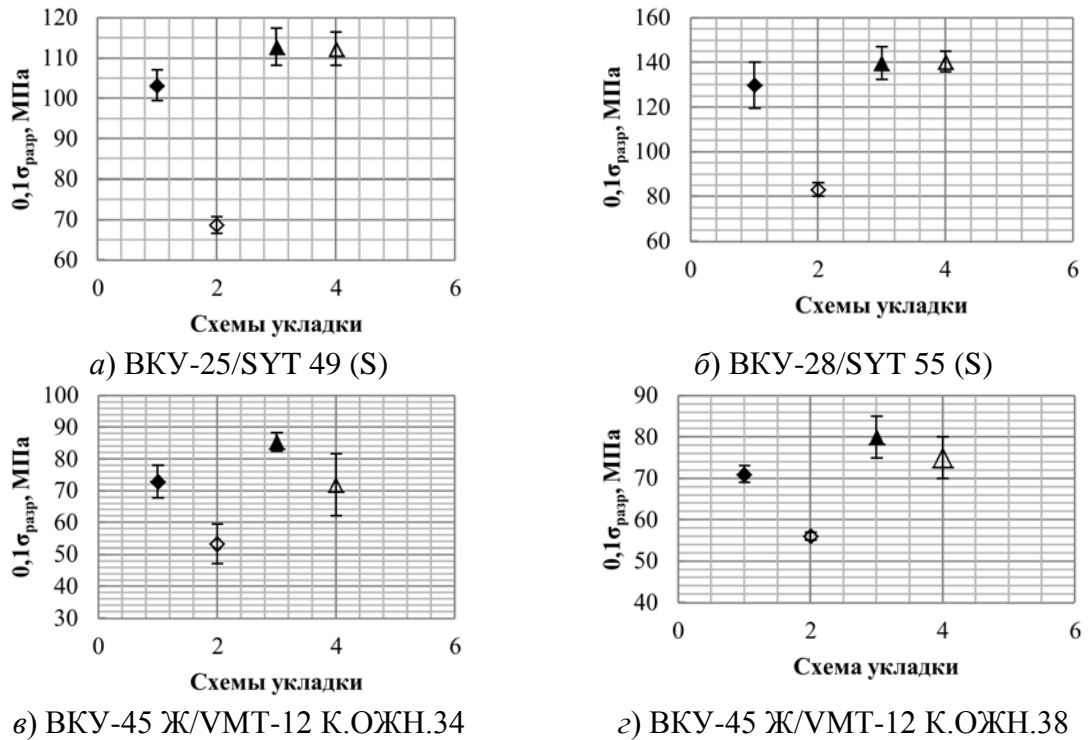


Рис. 5 – Влияние схемы укладки на статическую прочность при растяжении образцов из углепластиков при схемах укладки: 1 – 45/40/15; 2 – 25/50/25; 3 – 50/30/20; 4 – 50/40/10

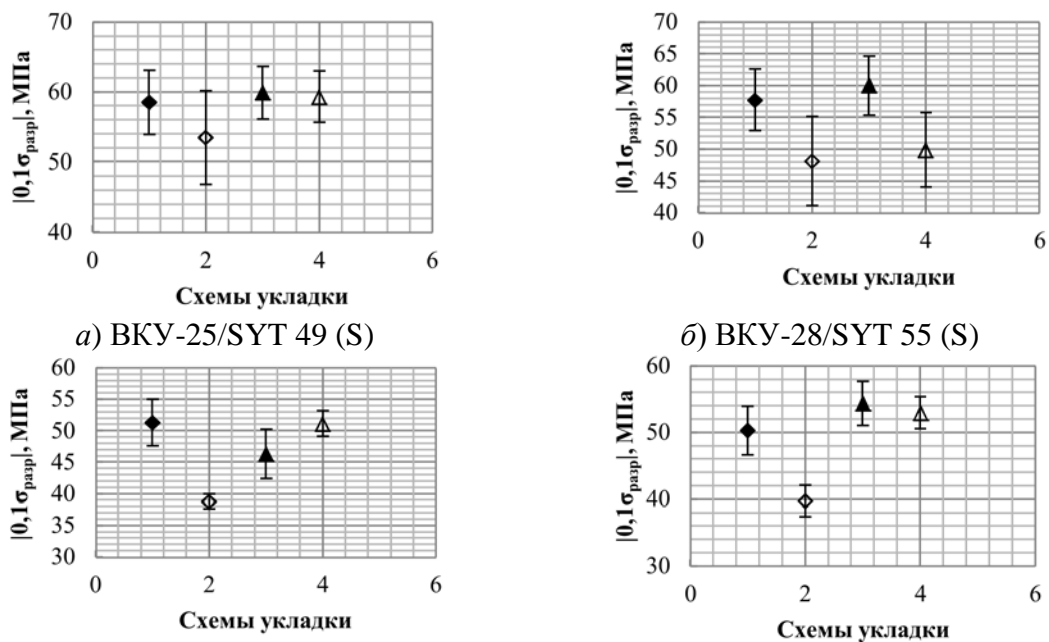


Рис. 6 – Влияние схемы укладки на статическую прочность при сжатии образцов из углепластиков при схемах укладки: 1 – 45/40/15; 2 – 25/50/25; 3 – 50/30/20; 4 – 50/40/10. Напряжения взяты по модулю

Статическая прочность при сжатии образцов при всех схемах укладки из углепластиков ВКУ-25/SYT 49(S) и ВКУ-28/SYT55(S) выше или сравнима с прочностью образцов из HM120 T800-24K ER450-32 % (рисунки 2а и б).

Следовательно, по результатам выполненных испытаний можно рекомендовать использование в самолетах «малой авиации» углепластиков ВКУ-28/SYT55(S) и ВКУ-25/SYT 49(S).

Выводы

1. Осуществлена оценка по критериям прочности и ресурса перспективных углепластиков отечественного производства с учётом эксплуатационно-климатических факторов.

2. При сравнении механических характеристик образцов из углепластиков ВКУ-30КР14535 – и ВКУ-30К.УМТ49 (со жгутами отечественного производства) установлено, что статическая прочность образцов из ВКУ-30К.УМТ49 при растяжении при комнатной и повышенной температуре, в основном, находится в пределах 90 %-ных доверительных интервалов прочности аналогичных образцов из ПКМ ВКУ-30КР14535. Образцы с концентраторами напряжений (КН4-1u и КН5-1u) в исходном состоянии разрушены при более высоких напряжениях (соответственно на 34 и 23 %).

Влагонасыщение по сравнению с исходным состоянием практически не ухудшило прочностные характеристики образцов ПКМ из жгутов отечественного производства при испытании на растяжение (возможны выбросы из-за рассеяния свойств). После влагонасыщения образцов из углепластика со жгутами отечественного производства при температуре 80 °С и влажности 85 % в течение 120 суток их усталостная долговечность соответствует долговечности образцов из ВКУ-30КР14535. Видимых изменений поверхности образцов не обнаружено.

2. Осуществлен сравнительный анализ механических характеристик композита HM120 T800-24K ER450-32 % и композитов отечественного производства (разработки ВИАМ) ВКУ-25/SYT 49 (S), ВКУ-28/SYT 55 (S), ВКУ-45Ж/УМТ-12КОЖН.34 и ВКУ-45 Ж/УМТ-12 К.ОЖН.38, полученных при испытаниях на ударное повреждение, межслойный сдвиг, статическое растяжение и сжатие. Используются схемы укладки: 45/40/15; 25/50/25; 50/30/20; 50/40/10, отражающие процентное содержание слоев ориентации 0°, 45°, 90°. По результатам выполненных испытаний можно рекомендовать использование в самолетах «малой авиации» углепластиков ВКУ-28/SYT55(S) и ВКУ-25/SYT 49(S).

3. Для полной оценки механических характеристик отечественных углепластиков необходимы комплексные исследования статической прочности и усталостной долговечности образцов при растяжении и сжатии с учетом эксплуатационно-климатических воздействий (повышенной и пониженной температуры, влагонасыщения, климатических выдержек, воздействий керосина и другого).

Список литературы

1. ГОСТ Р 56788-2015 Композиты полимерные. Метод определения прочности при сжатии образцов ламинатов с открытым отверстием

2. Рудзей Г.Ф., Калюта А.А.; Чаплыгин В.Н., Иванов А.И., Лапшина Т.В. Оценка влияния конструктивных и технологических факторов на механические характеристики образцов из полимерных композиционных материалов / *Авиационная промышленность*. № 4, 2015. С. 32–35

3. Рудзей Г.Ф., Калюта А.А.; Фролова В.А., Иванов А.И., Яшков М.В. Исследование механических характеристик образцов из углепластиков с учётом процессов старения / *Конструкции из композиционных материалов*, № 1. 2016. С. 56–60

4. Степнов М.Н., Шаврин А.В. Статистические методы обработки результатов механических испытаний / Справочник. М.: Машиностроение. 2005. 344 с.

ЗОСНОВНЫЕ ИТОГИ КЛИМАТИЧЕСКИХ, МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОЦЕНКИ ПОЖАРОБЕЗОПАСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ЗА 2017-2022 ГГ.

В.О. Старцев¹, д.т.н.; А.Б. Лаптев¹, д.т.н.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)

В состав Испытательного центра входят лаборатории, занимающиеся разработкой методов исследований и испытаний функциональных и конструкционных материалов, соединений материалов и конструктивно-подобных элементов изделий авиационно-космической техники, а также разработкой методов прогнозирования сохраняемости свойств материалов при воздействии эксплуатационных и климатических факторов.

В рамках реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» за последние 5 лет проведены испытания более 10000 образцов материалов, разработано более 70 методик проведения испытаний, закуплено и модернизировано более 50 единиц наукоемкого исследовательского и испытательного оборудования и приборов.

**ЛАБОРАТОРИЯ КЛИМАТИЧЕСКОЙ, МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ
И ПОЖАРОБЕЗОПАСНОСТИ АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**



Основные перспективные направления деятельности: в соответствии с комплексным научным направлением 18.2–18.4 Фундаментально-ориентированных исследований («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»), в период 2017–2021 годы получены следующие результаты:

1. Натурные климатические испытания

Расширена сеть натурных климатических испытаний в различных климатических зонах, проведены испытания материалов климатических площадках в различных регионах земного шара от сухих тропиков Аризоны до холодного климата Якутии, в том числе в регионах с влажным тропическим климатом (Вьетнам, Иран, США, КНР).

Исследование климатического воздействия о. Куба проводятся при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-34006.

В 2016–2018 гг. проведены работы по натурной экспозиции образцов конструкционных материалов и определено воздействие климатических факторов, на образцы функциональных материалов определено воздействие микромицетов в климатических зонах Сочи, Мурманск, Дальний восток (Владивосток), Якутск и в главном ботаническом саду им. Н.В. Цицина РАН

– проведена имитация климатических зон с тропическим влажными (ТВ) и тропически морским (ТМ) климатами.



В 2018–2020 гг. проведено исследования по оценке изменения служебных характеристик ПКМ из групп угле- и стеклопластиков при совместном воздействии статической нагрузки реализованной по методу 4-х точечного изгиба и температурно-влажностного воздействия

Подтверждена возможность установления гарантийного и назначенного срока службы и сохранности 12,5 и 17,5 лет соответственно для резин и вулканизированной резиновой смеси в условиях применения.

В рамках гранта РФФИ (Договор №18-29-18029\18 от 12.09.2018 г. РФФИ «Исследование структурных изменений высокопрочных углепластиков авиационного назначения на основе наномодифицированного цианэфирного связующего в открытых климатических условиях при имитации полетных циклов» – руководитель Старцев В.О.) выполнены исследования:

Получены результаты: Перспективным направлением в улучшении свойств полимерных композиционных материалов является модификация их полимерных матриц углеродными наночастицами.

2. Совершенствование методов и средств испытаний климатических материалов

В период с 2017 по 2021 год в лаборатории проведено дооснащение испытательным оборудованием:



Тепловлажностная камера



Камера озонного старения



Климатическая камера для имитации годового цикла с системой излучения с металлогалогеновой лампой



Стенд слежения за солнцем



Испытательная камера статической и динамической пыли



Испытательная камера пониженного атмосферного давления



Испытательная камера дождя

3. Прогнозирование климатической стойкости материалов при эксплуатации в различных климатических зонах.

В рамках подготовки выпускных квалификационных работ по курсу магистратуры Сарваевой Г.А. (науч. рук. Николаев Е.В.) и Нестеровым А.С. (науч. рук. Лаптев А.Б.) Варданяном А.М. (науч. рук. Старцев В.О.) определены подходы к решению проблемы прогнозирования свойств полимерных материалов в условиях воздействия факторов внешней среды

При выполнении контракта с АО «ОДК-Авиадвигатель» разработана расчетно-экспериментальная методика оценки сохраняемости свойств материалов основных деталей ТРДД большой тяги в условиях воздействия коррозионных сред – руководитель: Лаптев А.Б.

4. Исследование процессов биодеструкции

При поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Договор № 18-29-05033\18 на выполнение гранта "Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах" выполнено с использованием метода высокопроизводительного секвенирования генов 16S рРНК и биоинформатического анализа определено разнообразие и потенциальная функциональная активность бактерий, развивающихся на поверхности образцов полимеров в водоемах.

4.1. Разработка методологии исследования организмов биодеструкторов

Ускоренные лабораторные испытания на микробиологическую стойкость

– Испытания образцов материалов, изделий и элементов конструкций на микробиологическую стойкость в воздушной среде в течение 28 суток и/или 3-х месяцев.

– Испытания образцов материалов на микробиологическую стойкость в топливной среде.

– Испытания образцов топлива, масел и других нефтепродуктов на микробиологическую стойкость.



Стереомикроскоп
Leica M165FC
с флуоресцентным блоком



Система экспресс-
определения
микробиологического
поражения топлива
HY-LITE



Климатическая камера
для микробиологических
испытаний образцов
материалов и изделий



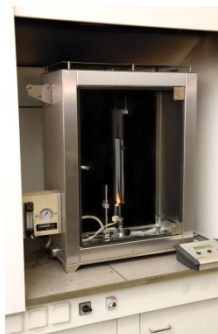
В испытаниях используются активные штаммы микроорганизмов-биодеструкторов, выделенные в естественных условиях, с поврежденных техники и материалов;

Сохранение активности культур поддерживается параллельным хранением с помощью методов лиофилизации и ультранизкотемпературного замораживания.

Коллекция ВИАМ насчитывает свыше 160 штаммов микроорганизмов.

5. Исследование пожаробезопасности материалов авиационного назначения

В 2016 году приобретена и введена в эксплуатацию газовая горелка по ISO2685 для проведения испытаний на огнестойкость и огнестойкость при воздействии на образцы испытываемых материалов и конструктивных элементов пламени с температурой 1 100 °С, для проведения испытаний разработан стандарт организации СТО 1-595-20-532-2017.



В рамках выполнения тематической работы Пл-08 выполнена разработка двух методик для сравнительной оценки пожарной опасности магниевых сплавов.

Расширена область проведения в соответствии с требованиями Квалификационных требований КТ-160G, раздел 26, испытания на воспламеняемость (категория С).

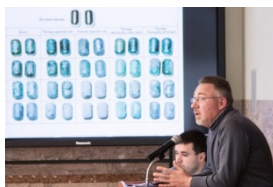
6. Повышение квалификации и научная деятельность сотрудников

6.1. Подготовка монографий и статей

В период 2017–2021 гг. подготовлено

Статей в рецензируемых журналах – 147, некоторые из которых приведены в ссылках [1–34].

Докладов на конференциях – 76.

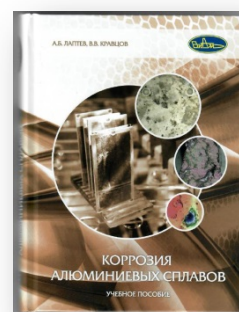


Подготовлены и выпущены монографии и учебные пособия:



1. Оценка пожаробезопасности полимерных материалов авиационного назначения: анализ состояния, методы испытаний, перспективы развития, методические особенности / Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Под общей редакцией академика РАН Е.Н. Каблова – М.: ВИАМ, 2018.

2. Коррозия алюминиевых сплавов. Лаптев А.Б., Кравцов В.В. Под общей редакцией академика РАН Е.Н. Каблова – М.: ВИАМ, 2021.



Список литературы

1. Getsov L.B., Balandina M.Y., Laptev A.B., Movenko D.A., Puzanov A.I., Pivovarova M.V. A study of metal-powder alloy khn56kvmtiyub for gte disks under aggressive impact of sodium chlorides and sulfates. Metal Science and Heat Treatment. 2021. Vol. 63. No. 7–8. P. 363–368.

2. Гецов Л.Б., Баландина М.Ю., Грищенко А.И., Лаптев А.Б., Пузанов А.И. Эффект Ребиндера при испытаниях жаропрочных сплавов в контакте с расплавами солей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 10. С. 54–62.

3. Гецов Л.Б., Баландина М.Ю., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А., Пузанов А.И., Пивоварова М.В. Исследование металлопорошкового сплава ХН56КВМТЮБ для дисков ГТД в условиях агрессивного действия смеси хлоридов и сульфатов натрия // Металловедение и термическая обработка металлов. 2021. № 7 (793). С. 19–25.

4. Tourova T.P., Sokolova D.S., Nazina T.N., Laptev A.B. Comparative analysis of the taxonomic composition of bacterial fouling developing on various materials exposed to aqueous environments. *Microbiology (Mikrobiologiya)*. 2021. Vol. 90. No. 4. P. 416–427.

5. Мовенко Д.А., Лаптев А.Б., Загорских О.А. Исследование состава и морфологии продуктов горячей солевой коррозии жаропрочных никелевых сплавов // *Вопросы материаловедения*. 2021. № 1 (105). С. 107–115.

6. Лаптев А.Б., Нестеров А.С., Варданян А.М., Николаев Е.В. Разработка механизма старения пэтф в условиях воздействия тепла, влаги и ультрафиолетового излучения // *Вопросы материаловедения*. 2021. № 2 (106). С. 146–160.

7. Закирова Л.И., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Мовенко Д.А., Лаптев А.Б. Особенности формирования гальванотермического покрытия системы цинк-олово с высокой защитной способностью на деталях из углеродистых сталей // *Коррозия: материалы, защита*. 2021. № 11. С. 39–48.

8. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). С. 70-80.

9. Krivushina A.A., Bobyreva T.V., Goryashnik J.S., Yakovenko T.V., Laptev A.B. Micromycetes on polymeric materials under natural conditions of warm humid climate and simulated tropical climate conditions. *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 2. P. 170–175.

10. Бахтизин Р.Н., Зубин С.Н., Лаптев А.Б., Лаптев Д.А., Бугай Д.Е., Голубев А.В. Мониторинг технологических сред нефтехимических установок как средство обеспечения их безопасной эксплуатации // *Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР*. 2021. No. S. P. 162–168.

11. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Новиков А.А., Славин А.В. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим

факторам (обзор). Часть 1. Испытания новых материалов // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). С. 114–122.

12. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Новиков А.А., Славин А.В. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (обзор). Часть 2. Основные тенденции // Труды ВИАМ. 2021. № 2 (96). С. 99–108.

13. Николаев Е.В., Славин А.В., Старцев В.О., Лаптев А.Б. Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы (к 120-летию Г.В. Акимова) // Труды ВИАМ. 2021. № 9 (103). С. 117–130.

14. Закирьянов Р.В., Чучкалов М.В., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Черепашкин С.Е., Лаптев А.Б., Зозулько Р.А. Мониторинг коррозии газопровода по эмиссии водорода в зоне отслоения защитного покрытия // Газовая промышленность. 2020. № 1 (795). С. 58–64.

15. Tourouva T.P., Sokolova D.S., Nazina T.N., Gruzdev D.S., Laptev A.B. Phylogenetic diversity of microbial communities from the surface of polyethylene terephthalate materials exposed to different water environments. *Microbiology (Mikrobiologiya)*. 2020. Vol. 89. No. 1. P. 96–106.

16. Голубев И.А., Голубев А.В., Лаптев А.Б. Практика применения аппаратов магнитной обработки для интенсификации процессов первичной подготовки нефти // Записки Горного института. 2020. Т. 245. С. 554–560.

17. Лаптев А.Б., Царовцева И.М., Няникова Г.Г., Беллендир Л.Э. Снижение коррозии стали и алюминия железобактериями, выделенными из бетонов гидротехнических сооружений // Известия Всероссийского научно-исследовательского института гидротехники им. Б.Е. Веденеева. 2020. Т. 295. С. 31–42.

18. Лаптев А.Б., Курс М.Г., Лукина Е.А., Коган А.М. Исследование особенностей коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых

сплавов при натурно-ускоренных испытаниях // Коррозия: материалы, защита. 2020. № 1. С. 35–45.

19. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Бухарев Г.М., Бобырева Т.В. Старение резин при одновременном воздействии биологических и климатических факторов // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 1. С. 18–22.

20. Закирова Л.И., Лаптев А.Б. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 1. Морфология и коррозионная стойкость // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 3 (60). С. 37–46.

21. Аверина А.Е., Лаптев А.Б., Нестеров А.С., Сарваева Г.А., Николаев Е.В. Применение квантово-химических расчетов для оценки процессов старения полиэтилентерефталата при воздействии климата. Авиационные материалы и технологии. 2020. № 3 (60). С. 47–56.

22. Лаптев А.Б., Закирова Л.И., Деговец М.Л. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 2. Водородное охрупчивание и фрикционные характеристики // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 35–40.

23. 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. Vol. 12. No. 9. P. 3624.

24. Getsov L.B., Shelyapina N.M., Laptev A.B., Puzanov A.I. Sulfide oxide corrosion of modern heat-resistant alloys. Russian Aeronautics. 2019. Vol. 62. No. 4. P. 689-695.

25. Усманов Р.Р., Чучкалов М.В., Зозулько Р.А., Латыпов О.Р., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. О возможности выявления очагов подпленочной коррозии газопроводов по эмиссии водорода // Газовая промышленность. 2019. № 1 (779). С. 100–104.

26. Ospennikova O.G., Laptev A.B., Afanas'ev-Khodykin A.N., Movenko D.A., Pervukhin M.V., Timofeev V.N. Effect of electric fields on the structure of an aluminum alloy during magnetohydrodynamic treatment. Russian metallurgy (Metally). 2019. Vol. 2019. No. 12. P. 1264–1267.

27. Зозулько Р.А., Чучкалов М.В., Лаптев А.Б., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е. Влияние различных факторов на эмиссию водорода под изоляционным покрытием газопровода // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2019. № 1 (117). С. 57–72.

28. Чучкалов М.В., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Черепашкин С.Е., Лаптев А.Б., Закирьянов Р.В., Зозулько Р.А. Исследование сорбции грунтом водорода, выделяющегося при коррозии газопровода под изоляцией. Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2019. № 5 (121). С. 64–74.

29. Чучкалов М.В., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б., Закирьянов Р.В., Зозулько Р.А. Оценка эффективности пилотного комплекса мониторинга подпленочной коррозии магистральных газопроводов. Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2019. № 6 (122). С. 40–51.

30. Няникова Г.Г., Царовцева И.М., Бухарев Г.М., Лаптев А.Б. Определение состава микробного сообщества, выделенного с поверхности типовых образцов материалов, экспонированных в прибрежной зоне баренцева моря // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. № 49 (75). С. 101–107.

31. Коган А.М., Николаев Е.В., Голубев А.В., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А. Этапы биообрастания и коррозии стали в черноморской воде // Труды ВИАМ. URL: <http://www.journal.viam.ru>. 2019. № 6 (78). С. 84–94.

32. Мовенко Д.А., Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М. Анализ биодеструкции поверхности материалов в системе охлаждающей воды

нефтехимического предприятия. Труды ВИАМ. URL: <http://www.journal.viam.ru>. 2019. № 7 (79). С. 112–124.

33. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Куршев Е.В., Горяшник Ю.С. Особенности биодеструкции термопластов на основе полиэфиров в различных климатических зонах. Труды ВИАМ. URL: <http://www.journal.viam.ru>. 2019. № 7 (79). С. 84–91.

34. Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М., Николаев Е.В. К вопросу биодеструкции полимерных материалов в природных средах (обзор). Труды ВИАМ. URL: <http://www.journal.viam.ru>. 2019. № 9 (81). С. 100–107.

УДК 621.45.038.72

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ CR-ZR ПОВЕРХНОСТНОГО СПЛАВА С ПОМОЩЬЮ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

А.Б. Марков¹, к.ф.-м.н.; А.В. Соловьев¹, к.ф.-м.н.;
М.С. Слободян¹, к.т.н.; Е.В. Яковлев¹; В.И. Петров¹;
Е.А. Пестерев¹
А.В. Markov¹; A.V. Solovyov¹; M.S. Slobodyan;
E.V. Yakovlev¹; V.I. Petrov¹; E.A. Pesterev¹

almar@lve.hcei.tsc.ru, andrio1974@gmail.com, s.m.s@ngs.ru,
yakovev@lve.hcei.tsc.ru, seva-ne@mail.ru, eugenejuk@gmail.com

¹*Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук
(ТНЦ СО РАН)*

Аннотация

Представлены результаты исследования поверхностных сплавов, сформированных облучением низкоэнергетическим сильноточным импульсным электронным пучком предварительно нанесенных хромовых покрытий на циркониевые подложки. Варьируемыми параметрами были количество импульсов и плотность энергии пучка. Определено пороговое значение концентрации хрома в поверхностном сплаве, позволяющее избежать формирование трещин. Помимо исходных α -Zr и Cr, фазовый состав поверхностных сплавов включал β -Zr, а также фазы Лавеса C15 и C14/C36 интерметаллического соединения $ZrCr_2$. При снижении концентрации хрома в поверхностном сплаве происходит соответствующее

уменьшение содержания как Cr и интерметаллида $ZrCr_2$.

Ключевые слова:

поверхностный сплав; цирконий; хром; низкоэнергетический сильноточный электронный пучок

Abstract

The report presents the results of a study of surface alloys formed by irradiation of pre-deposited Cr coatings on Zr substrates with a low-energy high-current pulsed electron beam. The variable parameters were the number of pulses and the energy density. The threshold Cr content was determined that enabled to avoid the formation of cracks. In addition to α -Zr and Cr, the phase composition of the surface alloys included β -Zr, as well as the C15 and C14/C36 Laves phases of the $ZrCr_2$ intermetallic compound. The phase ratio depended on the Cr content. With its reducing in the surface alloys, a corresponding decrease in the contents of both Cr and the $ZrCr_2$ intermetallic compound was observed.

Keywords:

surface alloy; zirconium; chromium; low energy high current electron beam

Введение

Технологии производства изделий из циркония и его сплавов получили интенсивное развитие после того, как начали их использования в качестве конструкционных материалов тепловыделяющих сборок ядерных реакторов в середине XX века. Основные достижения в данной области систематизированы в ряде монографий и обзоров (например [1–5]), включая способы их производства, свойства, достоинства и недостатки, а также принципы легирования. Большинство коммерческих сплавов применяемых в ядерной и химической индустриях являются малолегированными (систем Zr-Nb, Zr-Sn или многокомпонетными) с содержанием циркония не менее 97 вес.%. Непрерывные попытки улучшение функциональных свойств

изделий из сплавов циркония основывается на повышении чистоты выплавляемого металла, а также оптимизации соотношения легирующих элементов и параметров термомеханической обработки проката. В последние годы значительное внимание также уделяется нанесению защитных покрытий [6] и модифицированию поверхностей концентрированными потоками энергии (лазерными, плазменными, ионными и электронными пучками) [7]. При этом наиболее перспективным направлением принято считать хромирование [8]. Основной проблемой в данном случае является обеспечение стабильно высокой адгезии покрытий к подложкам. Ее решение возможно за счет формирования поверхностных сплавов [9], в том числе облучением предварительно нанесенных покрытий низкоэнергетическим сильноточным импульсным электронным пучком [7].

С целью развития упомянутого направления, данная работа посвящена изучению закономерностей синтеза поверхностных сплавов на циркониевых подложках путем магнетронного напыления пленки хрома с последующей обработкой низкоэнергетическим сильноточным импульсным электронным пучком. Основное внимание было уделено определению условий для отсутствия трещин, а также определению фазового состава поверхностных сплавов.

Материалы и методы исследования

Поверхностные сплавы формировали с использованием электронно-пучковой машины «РИТМ-СП», которая объединяет в одной вакуумной камере магнетронную распылительную систему и источник низкоэнергетических (10–30 кэВ) сильноточных (до 25 кА) электронных пучков (НСЭП) диаметром 60–80 мм с длительностью импульса 2–4 мкс [10, 11]. При этом чередовали напыление пленки хрома на подложку и последующую НСЭП обработку полученной системы пленка/подложка в едином вакуумном цикле.

В качестве подложек использовались образцы из циркония (99.95 вес.%) размерами 15×15×2 мм. Пленки напыляли путем магнетронного распыления мишени из хрома (чистотой 99.95 вес.%), скорость напыления составляла 11±2 мкм/ч. Формирование Cr-Zr поверхностного сплава состояло из двух этапов. На первом этапе осуществлялась очистка поверхности подложки от атмосферных газов и оксидных пленок серией импульсов НСЭП. Оптимальные параметры НСЭП были определены экспериментально: плотность энергии – 3,5 Дж/см², количество импульсов – 30. На втором этапе непосредственно осуществляли формирование Cr-Zr поверхностного сплава, которое состояло из двух циклов, включающих магнетронное напыление на поверхность подложки пленки Cr толщиной 0,5 мкм и последующего НСЭП перемешивания системы пленка/подложка серией из N импульсов с плотностью энергии E_s . Суммарная толщина напыленной пленки хрома составляла 1 мкм. Набор режимов (с варьируемыми плотностью энергии и количеством импульсов при прочих равных условиях), которые были использованы при формировании Cr-Zr поверхностных сплавов, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Режимы формирования Cr-Zr поверхностных сплавов

Режим	Плотность энергии НСЭП, Дж/см ²	Количество импульсов облучения НСЭП	Толщина пленки Cr, напыляемая за один цикл, мкм	Количество циклов
1	2,7	4	0.5	2
2	3,3	4	0.5	2
3	3,9	2	0.5	2
4	3,9	4	0.5	2
5	3,9	8	0.5	2
6	4,3	4	0.5	2

Исследование морфологии поверхностных слоев образцов осуществлялось с использованием методов растровой электронной микроскопии (РЭМ). Элементный анализ поверхности образцов проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа в

геометрии скользящего пучка. Угол скольжения подбирался экспериментально и составлял 5° . Рентгенограммы анализировались с использованием баз данных PDF 4+ и COD, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4 и программного пакета Origin.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены РЭМ изображения морфологии Cr-Zr поверхностных сплавов, сформированных при различной плотности энергии НСЭП. Для образцов этой группы было установлено, что при всех рассмотренных плотностях энергии в них происходит образование сетки трещин. Для образца сформированного при $E_s=2,7$ Дж/см² морфология поверхности имеет вид апельсиновой корки (рис. 1, а), что свидетельствует о неполном перемешивании напыляемой пленки хрома с подложкой. С увеличением плотности энергии морфология поверхности становится более гладкой.

Образцы второй группы имели сходную морфологию поверхности. Для поверхностного сплава, сформированного двумя импульсами НСЭП обработки, по всей поверхности образца наблюдаются дефекты в виде сетки трещин и пор (рис. 2, а), при четырех импульсах были только трещины (рис. 2, б), при восьми импульсах дефектов не было обнаружено (рис. 2, в).

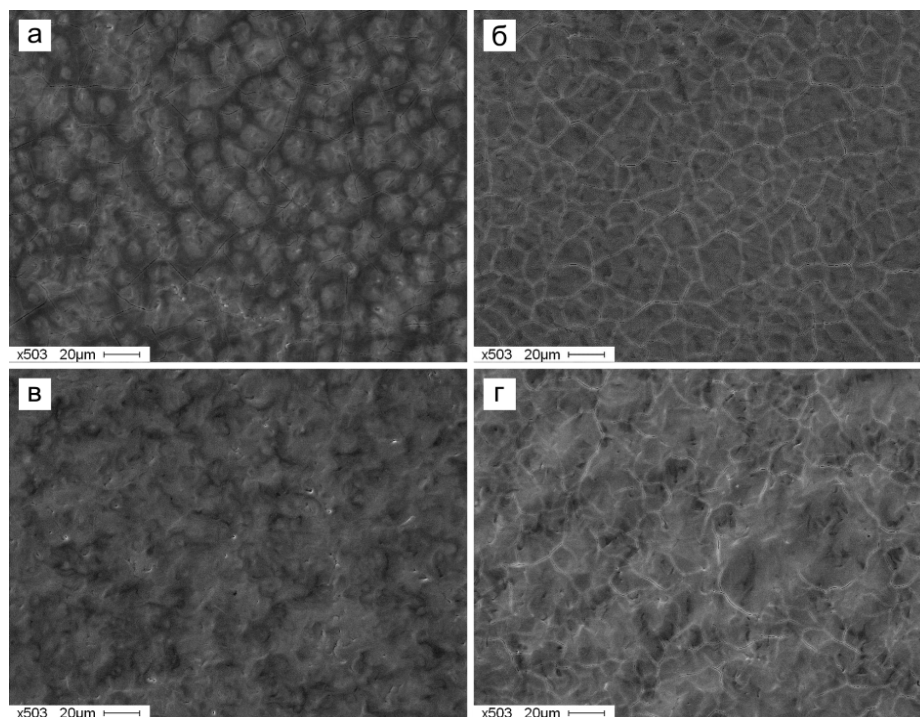


Рис. 1 – РЭМ изображения морфологии Cr-Zr поверхностных сплавов, сформированных при различных плотностях энергии НСЭП:
а – 2,7 Дж/см²; б – 3,3 Дж/см²; в – 3,9 Дж/см²; г – 4,3 Дж/см²

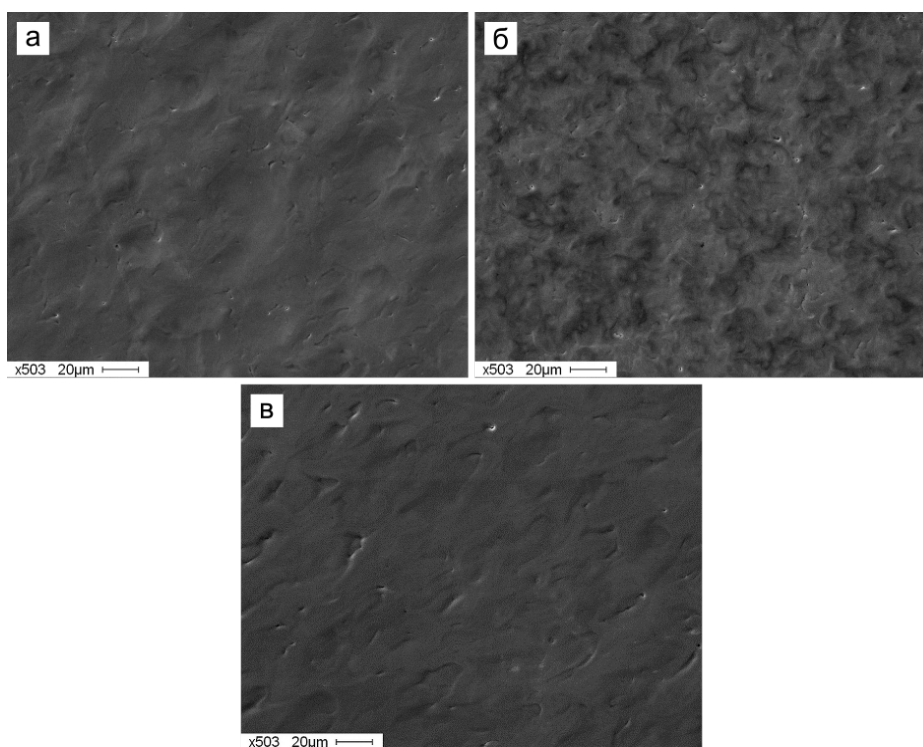


Рис. 2 – РЭМ изображения морфологии Cr-Zr поверхностных сплавов, сформированных при НСЭП обработке двумя (а), четырьмя (б) и восемью (в) импульсами НСЭП

Концентрация хрома в поверхностном сплаве зависела от интенсивности жидкофазного перемешивания системы Cr (пленка)/Zr (подложка). Энергетические характеристики НСЭП обработки и параметрические характеристики магнетронного напыления пленок определяли толщину расплава системы пленка-подложка, его время жизни и температуру. Все это, в совокупности, влияло на интенсивность процессов перемешивания материалов пленки и подложки, и в конечном итоге отражалось на элементном составе, структуре и морфологии сформированного поверхностного сплава. Таким образом, можно рассматривать режим формирования поверхностного сплава как функцию от четырех переменных: плотности энергии и количества импульсов обработки НСЭП, толщины напыляемой пленки за один цикл формирования поверхностного сплава и количества циклов (или общей толщины напыляемой пленки).

Одной из основных характеристик электронно-пучковой обработки систем пленка-подложка, ответственной за жидкофазное перемешивание системы является плотность энергии в импульсе. На рис. 3 представлены зависимости содержания хрома в поверхностных сплавах от повышения плотности энергии и количества импульсов обработки НСЭП. В обоих случаях имеет место общая тенденция уменьшения содержания хрома в поверхностном сплаве. Однако можно считать, что изменение содержание хрома при формировании поверхностного сплава более чувствительно к изменению плотности энергии, чем количеству импульсов обработки НСЭП. Так для образца сформированного при $E_s=2,7$ Дж/см² содержание хрома в поверхностном слое составляет $82,4\pm 1,1$ ат.% и с увеличением плотности энергии до 3,3; 3,9 и 4,3 Дж/см² уменьшается до $75,0\pm 0,3$; $54,4\pm 1,0$ и $55,1\pm 1,0$ ат.%, соответственно. В случае изменения количества импульсов от 2 до 8, содержание хрома меняется в интервале $70,6\pm 1,1$ до $22,2\pm 1,0$ ат.%.

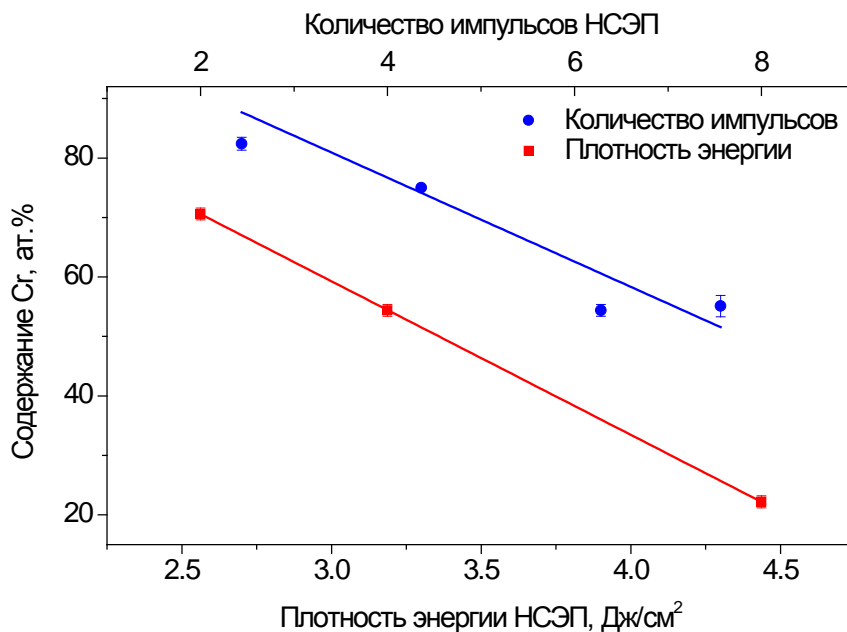


Рис. 3 – Зависимости содержания хрома в поверхностном слое образцов от плотности энергии и количества импульсов обработки НСЭП

Изменения концентрации хрома в поверхностном сплаве от плотности энергии НСЭП объясняется следующим образом. Увеличение плотности энергии в импульсе приводит к увеличению толщины расплава системы пленка-подложка, времени его существования, а также увеличивает его температуру. Увеличение толщины расплава увеличивает долю материала подложки, а увеличение температуры увеличивает скорость массопереноса, что в комплексе приводит к уменьшению содержания хрома в формируемом поверхностном сплаве.

Время воздействия на систему пленка-подложка при НСЭП обработке весьма кратковременное – длительность импульса составляет 2,5 мкс. За это время в системе образуется расплав определенной толщины и происходит перемешивание системы пленка/подложка. Увеличение количества импульсов увеличивает интегральное время существования расплава, что приводит к увеличению интенсивности перемешивания и, как следствие, к уменьшению содержания хрома в формируемом поверхностном сплаве за счет более однородного распределения хрома по всей толщине расплава.

Сравнительные исследование фазового состава поверхностного слоя

проводили для исходной циркониевой подложки, подложки с Cr покрытием толщиной 1 мкм и Cr-Zr поверхностным сплавом с различной концентрацией хрома, сформированным в режимах №2 и 4 (табл. 1). Полученные рентгенограммы представлены на рис. 4. Кристаллическая структура для циркония в исходном состоянии была представлена гексагональной плотноупакованной (ГПУ) фазой α -Zr с параметрами решетки $a=3.2311 \text{ \AA}$ и $c=5.1428 \text{ \AA}$. На рентгенограмме образца с покрытием пики с наибольшей интенсивностью соответствуют кубической объемно-центрированной фазе Cr (ОЦК) с параметрами решетки $a=2.8924 \text{ \AA}$, но также присутствуют слабоинтенсивные пики α -Zr (при анализе захватывали часть подложки).

Согласно фазовой диаграмме в двойной системе Zr-Cr возможно образование твердых растворов на основе Zr и Cr, а также единственной фазы интерметаллического соединения $ZrCr_2$, которое имеет область гомогенности в интервале концентраций хрома 64–65 ат.%. Данная фаза относится к фазам Лавеса и проявляет полиморфизм, другими словами $ZrCr_2$ может кристаллизоваться в нескольких упорядоченных политипных фазах с разной кристаллической решеткой: в гексагональную фазу Лавеса, политип C14, дигексагональную политип C36, а также в кубическую фазу, политип C15. Фаза C14 стабильна в интервале температур от 1946 до 1895 К, фаза C36 между 1895 и 1865 К и фаза C15 ниже 1865 К, и переходят одна в другую при нагревании и охлаждении. Максимальная растворимость Cr в β -Zr составляет ≈ 8 ат.% при температуре 1605 К и снижается до 1,65 ат.% при температуре 1109 К. Максимальная растворимость Cr в α -Zr не превышает 0.49 ат.%.

Об образовании фазы Лавеса $ZrCr_2$ непосредственно методами электронно-пучковой обработки ранее не сообщалось. Однако в литературе есть работы, связанные с образованием фаз Лавеса в системе Cr-Zr с использованием обработки лазером и ионной имплантации [12–14]. Так же есть сообщения, в которых гексагональная (C14/C36) и кубическая (C15) фазы Лавеса $ZrCr_2$ были синтезированы обычным плавлением Zr и Cr в

дуговой печи с последующей различной термообработкой [15].

Рентгенограммы для образцов со сформированным Cr-Zr поверхностным сплавом имеют уширенные пики, что свидетельствует о наложении фаз. Большинство дифракционных пиков на рентгенограмме для образцов со сформированным Cr-Zr поверхностным сплавом были проиндексированы как гексагональная фаза α -Zr, а также кубические $ZrCr_2$ и Cr (рис. 4). Однако дополнительные дифракционные пики, например, при $2\theta \approx 38.5, 42.2, 65.5$ и 70.8° соответствуют пикам (106), (201), (213), (205) фазы C14 или (106), (202), (303), (201) фазы C36, соответственно. Индексирование политипов $ZrCr_2$ является сложной задачей, поскольку большинство дифракционных пиков от этих фаз совпадают и непросто точно установить какой именно (C14 или C36) они принадлежат.

Помимо образования гексагональных фаз $ZrCr_2$, на рентгенограмме присутствуют дополнительные пики, которые могут принадлежать кубической фазе β -Zr. Пики при $2\theta \approx 52.1$ и 76.7° соответствуют таковым для (200) и (220) фазы β -Zr, соответственно. Стабилизация высокотемпературных, гексагональных $ZrCr_2$ и кубической объемно-центрированной β -Zr, фаз в результате формирования поверхностного сплава – интересный, но объяснимый результат. Известно, что хром, наравне с никелем, кобальтом и железом, является одним из сильнейших β -стабилизаторов для циркония и титана, который растворяются в β -твердом растворе и понижают температуру перехода $\beta \rightarrow \alpha$ [16, 17]. Возможность образования высокотемпературных фаз $ZrCr_2$ уже была рассмотрена выше.

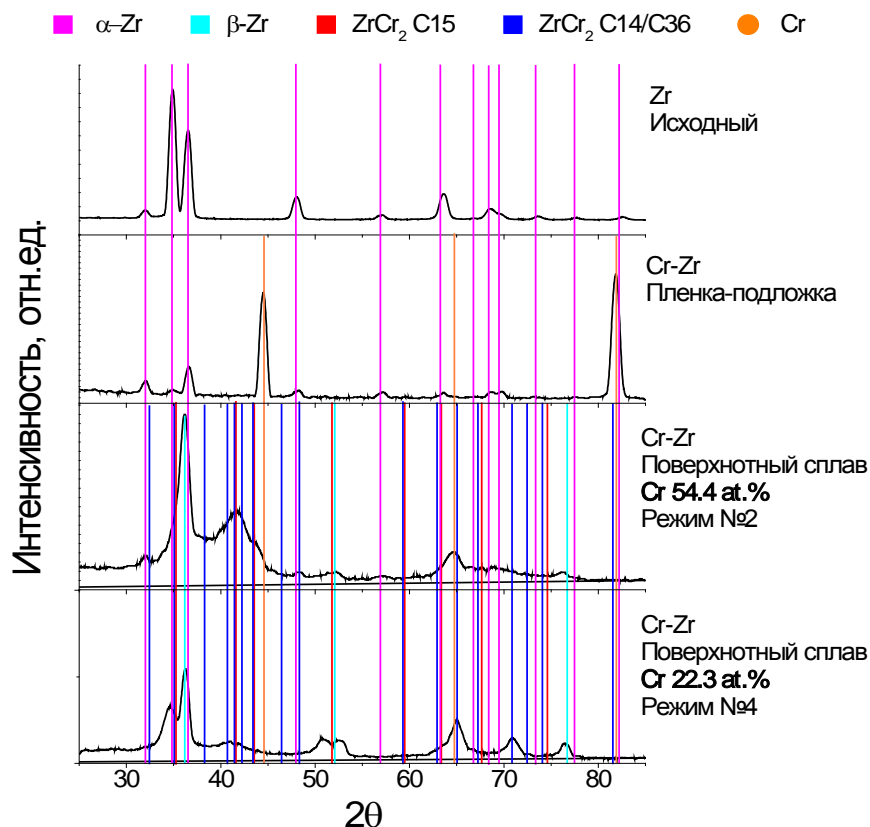


Рис. 4 – Рентгенограммы исходной циркониевой подложки, подложки с Cr покрытием и Cr-Zr поверхностным сплавом

Таким образом, фазовый состав для образцов с поверхностным сплавом, представлен Cr, α- и β-Zr, а также фазами Лавеса C15 и C14/C36 интерметаллического соединения ZrCr₂. Соответственно, при формировании Cr-Zr поверхностного сплава с помощью НСЭП происходит стабилизация высокотемпературных фаз кубического β-Zr, и гексагональных фаз Лавеса C14/C36 соединения ZrCr₂. Их соотношение находится в зависимости от концентрации хрома – при высоких значениях фазовый состав представлен в основном фазами Cr и интерметаллида ZrCr₂. При снижении концентрации хрома в поверхностном сплаве происходит соответствующее уменьшение содержания как Cr и интерметаллида ZrCr₂.

Выводы

На основании проведенных исследований закономерностей формирования Cr-Zr поверхностных сплавов при варьировании количества импульсов и плотности энергии НСЭП можно сделать следующие выводы:

1. При низких значениях плотностей энергии НСЭП морфология поверхностных сплавов имеет вид апельсиновой корки из-за неполного перемешивания напыляемой пленки хрома с подложкой. Увеличение плотности энергии позволило сгладить поверхности образцов. Для поверхностного сплава, сформированного двумя импульсами НСЭП обработки, наблюдались дефекты в виде сетки трещин и пор по всей поверхности образца; при четырех импульсах были обнаружены только трещины, при восьми импульсах дефектов не было вообще. В этом случае содержание хрома в поверхностном сплаве лимитировалось уровнем $22,2 \pm 1,0$ ат.%.
2. Помимо исходных α -Zr и Cr, фазовый состав поверхностных сплавов включал β -Zr, а также фазы Лавеса C15 и C14/C36 интерметаллического соединения $ZrCr_2$. Соотношение фаз зависело от концентрации хрома, при уменьшении концентрации которого было обнаружено соответствующее снижения содержания упомянутых фаз в поверхностных сплавах.

Список литературы

1. Ластман Б., Керзе Ф. Металлургия циркония / Пер. с англ., под ред. Г.А. Меерсона. – М.: Изд-во иностранной литературы. 1959. – 419 с.
2. Дуглас Д. Металловедение циркония / Пер. с англ., под ред. А.С. Займовского. – М.: Атомиздат. 1975. – 360 с.
3. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – М.: Энергоиздат, 1994. – 256 с.
4. Добромислов А.В., Талуц Н.И. Структура циркония и его сплавов. –

Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997. – 227 с.

5. Xu L., Xiao Y., van Sandwijk A., Xu Q., Yang Y. Production of nuclear grade zirconium: a review // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – V. 466. – P. 21–28.

6. Tang C., Stueber M., Seifert H.J., Steinbrueck M. Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-tolerant fuel (ATF) claddings // *Corrosion Reviews*. – 2017. – V. 35. – Iss. 3. – P. 141–165.

7. Slobodyan M. High-energy surface processing of zirconium alloys for fuel claddings of water-cooled nuclear reactors // *Nuclear Engineering and Design*. – 2021. – V. 382. – No. 111364.

8. Yang J., Steinbrück M., Tang C., Große M., Liu J., Zhang J., Yun D., Wang S. Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 895-1. – No. 162450.

9. The chemical physics of solid surfaces. V. 10. Surface alloys and alloy surfaces / Под ред. D.P. Woodruff. – Amsterdam-Boston-London-New York-Oxford-Paris-San Diego-San Francisco-Singapore-Sydney-Tokyo: Elsevier, 2002. – 536 p.

10. Марков А.Б., Миков А.В., Озур Г.Е., Падей А.Г. Установка РИТМ-СП для формирования поверхностных сплавов // *Приборы и Техника Эксперимента*. – 2011. – №6. – С. 122–126.

11. Markov A.B., Mikov A.V., Ozur G.E., Padei A.G. A RITM-SP facility for the surface alloying // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2011. – V. 54. – No. 6. – P. 862–866.

12. Prudêncio L.M., Paramês L., Conde O., Silva R.C. Cr ion implantation into Ti: Part I. Formation of intermetallic Laves phase // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V. 200. – No. 12–13. – P. 3907–3912.

13. Vilarigues M., Prudêncio L.M., Alves L.C., Silva R.C. Cr ion impantation into Ti: Part II. Cr diffusivity // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V. 200. – No. 12–13. – P. 3913–3917.

14. Ryabchikov A.I., Kashkarov E.B., Shevelev A.E., Syrtanov M.S. High-intensity chromium ion implantation into Zr-1Nb alloy // Surface and Coatings Technology. – 2020. – V. 383. – No. 125272.

15. Kanazawa S., Kaneno Y., Inoue H., Kim W.-Y., Takasugia T. Microstructures and defect structures in ZrCr₂ Laves phase based intermetallic compounds // Intermetallics. – 2002. – V. 10. – No. 8. – P. 783–792.

16. Ohta T., Nakagawa Y., Kaneno Y., Hirofumi Inoue, Takasugi T., Kim W.-Y. Microstructures and mechanical properties of NbCr₂ and ZrCr₂ Laves phase alloys prepared by powder metallurgy // Journal of Materials Science. – 2003. – V. 38. – P. 657–665.

17. Zhou O., Yao Q., Sun X.-S., Gu Q.-L., Sun J. Lattice-substitution of alloying elements and its influences on mechanical properties of ZrCr₂ Laves // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2006. – V. 16. – P. 1603–1607.

УДК 621.7.04

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ПРОЦЕССА ИНКРЕМЕНТАЛЬНОГО ФОРМООБРАЗОВАНИЯ
НА ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ЗАГОТОВКИ**

Я.А. Ерисов, д.т.н.; И.Н. Петров; Д.Г. Белоконь

yaroslav.erisov@mail.ru, ilpetrof110895@yandex.ru,
danil.belokon.2013@gmail.com

*ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева», г. Самара
ФГБУН Самарский федеральный исследовательский центр Российской
академии наук, г. Самара*

Аннотация:

В работе на основании экспериментальных данных получена зависимость влияния параметров процесса инкрементального формообразования на предельные деформационные возможности листовых заготовок из стали ДРК 30/50. Определено, что уменьшение шага перемещения и диаметра деформирующего инструмента способствует увеличению предельного угла при инкрементальном формообразовании.

Ключевые слова:

инкрементальное формообразование, предельный угол, деформирующий инструмент, стальной лист ДРК 30/50, деформации

Введение

В настоящее время производство деталей сложной формы из листовых заготовок осуществляется с использованием большого числа последовательных технологических операций, выполняемых на оборудовании, которое подразумевает применение дорогостоящей штамповой оснастки [1, 2]. В единичном и мелкосерийном производстве расходы на штамповую оснастку значительно увеличивают себестоимость получаемых изделий. При этом имеют место случаи, когда она используется всего один раз. В связи с этим остро встает вопрос развития гибких производственных технологий, которые позволят быстро и без особых трудозатрат переналадить оборудование с одного изделия на другое. К одной из таких технологий относится инкрементальное формообразование.

Анализ литературы показал [1–2], что технологии инкрементального формообразования широко изучаются, но скорость внедрения в производство не высока. Это связано с рядом вопросов по механике процесса [3–11], в особенности, по его предельным возможностям [12–16].

В связи с этим огромную роль играют экспериментальные методы определения предельных деформаций, при которых наступает разрушение заготовки в процессе инкрементального формообразования.

Наиболее хорошо зарекомендовавший себя метод по определению предельных деформационных возможностей при инкрементальном формообразовании представлен в работе [17]. В данном случае, для определения предельного угла предложено использовать конические детали с радиальной образующей. Угол наклона касательной к такой образующей увеличивается от периферии к центру детали. При формообразовании такой детали на определенной глубине будет достигнуто предельное утонение и произойдет разрушение. Предельный угол легко определить из геометрических соображений по глубине расположения трещины на детали.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния шага перемещения и диаметра деформирующего инструмента на предельный угол инкрементального формообразования листовых заготовок из стали ДПК 30/50.

Методика проведения эксперимента

Исследование проводилось на специальном стенде, состоящем из промышленного робота KR 160 R1570 папо, рамы для фиксации заготовки и бесконтактной оптической системы измерения деформаций Vic 3D (рисунок 1).

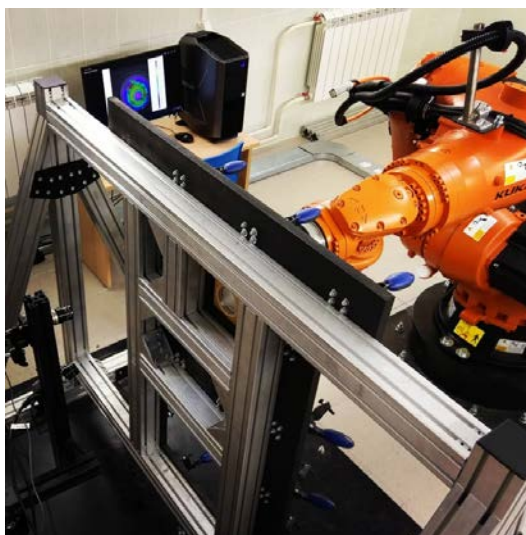


Рис. 1 – Экспериментальный стенд инкрементального формообразования

Исследовался процесс формообразования осесимметричной детали - конуса с переменным углом наклона образующей (40° - 85°), как показано на рисунке 2. В качестве заготовки использовался лист из стали ДПК 30/50 толщиной 0,5 мм, со следующим химическим составом: Fe \approx 93,5 %; C < 0,14 %; Si < 0,8 %; Mn < 2 %; P < 0,08 %; S < 0,015 %; V < 0,2 %; Al < 2 %; B < 0,005 %; Cr+Mo < 1 %; Nb+Ti < 0,15 % [18].

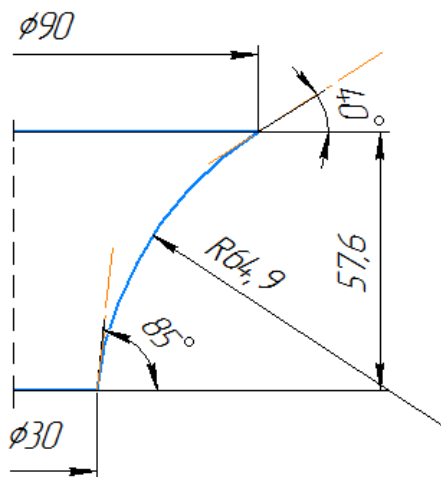


Рис. 2 – Геометрия детали

Инкрементальное формообразование производилось пуансонами с диаметрами 12 мм и 16 мм. Траектория перемещения пуансона – криволинейная спираль, для построения которой использовалась программа SprutCAM. Эксперимент проводился для двух различных шагов перемещения деформирующего инструмента: расстояние между соседними витками траектории в осевом направлении (Δz) было равным 0,25 мм и 0,5 мм.

Деформированное состояние (главные деформации в плоскости листа) определялось с помощью бесконтактной оптической системы измерения деформации Vic 3D. Толщина определялась при помощи измерительной стойки с цифровым индикатором Sylvac.

Предельные деформации материала при инкрементальном формообразовании оценивались по углу наклона образующей детали в месте возникновения разрыва.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 3 приведено распределение толщины стенки детали по образующей (от края к центру). На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что распределение толщины практически не

зависит от шага перемещения и диаметра деформирующего инструмента, а максимальное утонение составляет около 60% и соответствует максимальному углу наклона образующей, что согласуется с законом косинуса [17].

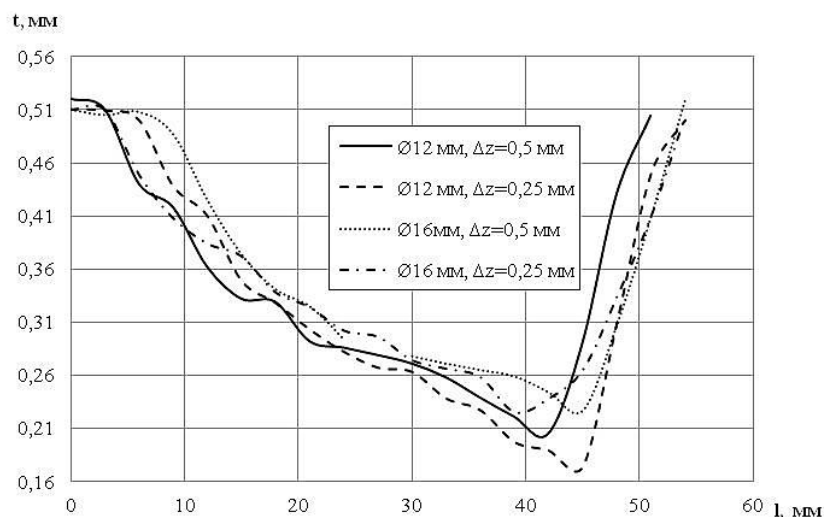


Рис. 3 – Распределение толщины по образующей детали

На рисунке 4 показана зависимость главных деформаций от шага перемещения и диаметра пуансона. Во всех случаях деформации увеличиваются от края к центру детали, то есть с ростом угла наклона образующей. На определенном расстоянии от края деформации достигают максимального значения, что соответствует положению трещин и максимальному утонению. Незначительные отличия в распределении главных деформаций и толщины объясняются различными способами измерения.

По полученным результатам можно судить о том, что с уменьшением шага перемещения деформирующего инструмента максимальное значение главной деформации e_1 увеличивается, а e_2 – уменьшается. С уменьшением диаметра инструмента обе главные деформации e_1 и e_2 увеличиваются. В целом шаг и диаметр деформирующего инструмента оказывают более значительное влияние на распределение главной деформации e_1 . Положение

максимума на кривых e_1 и e_2 незначительно зависит от шага и диаметра деформирующего инструмента. Кроме того, из рисунка 4 видно, что диаметр деформирующего инструмента оказывает незначительное влияние на величину главных деформации в процессе инкрементального формообразования.

Описанное распределение главных деформаций говорит о том, что уменьшение шага и диаметра инструмента изменяет деформированное состояние, приближая его к одноосному растяжению, что способствует повышению деформационных возможностей материала.

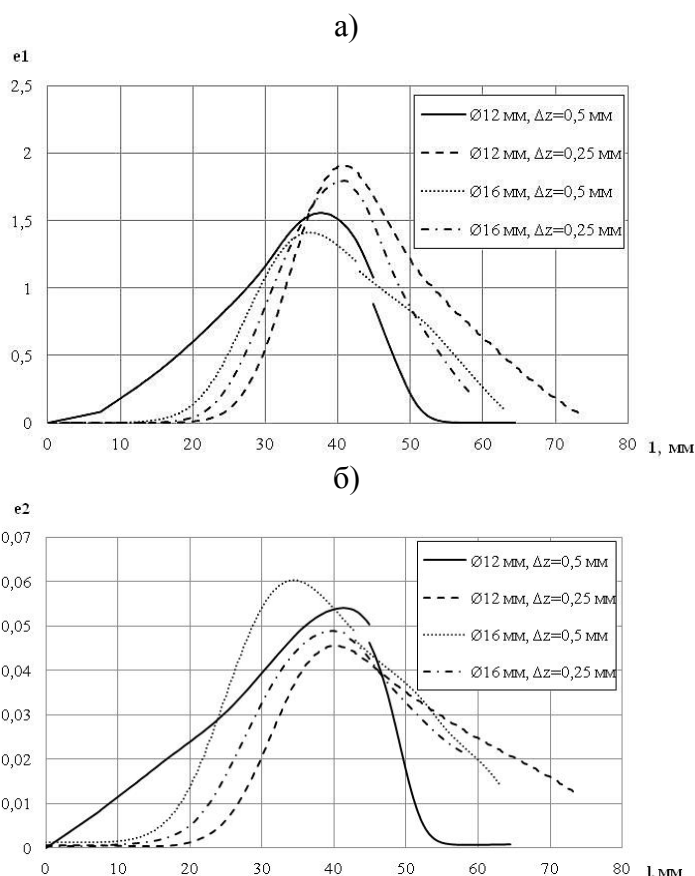


Рис. 4 – Распределение главных деформаций по образующей детали

Далее было измерено положение трещины на конусе с помощью системы Vic 3D и по нему определен предельный угол наклона образующей (рисунок 5).

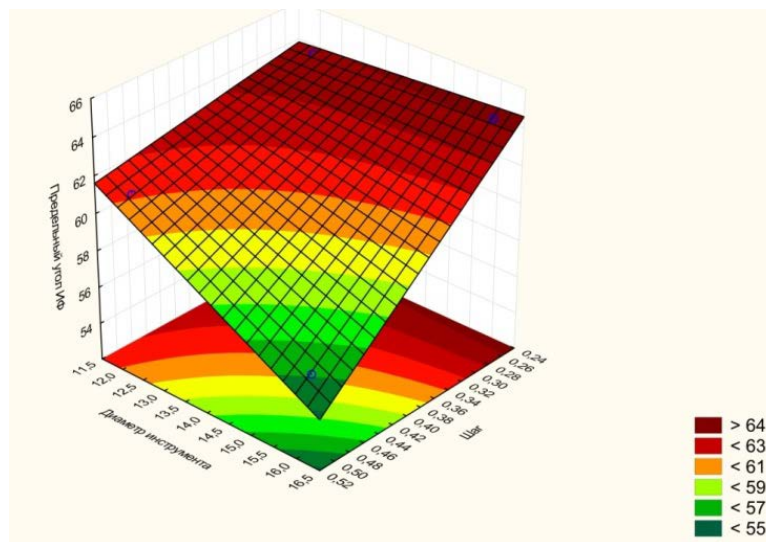


Рис. 5 – Зависимость предельного угла инкрементального формообразования от параметров процесса

По полученному графику можно сделать вывод, что влияние шага и диаметра инструмента на предельный угол имеет обратно пропорциональную зависимость (рисунок 5): с увеличением шага и диаметра пуансона предельный угол уменьшается.

Заключение

На основании полученных зависимостей и результатов можно сделать вывод о том, что с уменьшением величины шага перемещения деформирующего инструмента, предельный угол инкрементального формообразования увеличивается. Уменьшение диаметра деформирующего инструмента, также приводит к увеличению деформационных возможностей листовых заготовок. Кроме того, чем больше шаг перемещения, тем более ярко выражено влияние диаметра деформирующего инструмента на предельный угол при инкрементальном формообразовании.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках гранта (номер гранта: МД-936.2022.4).

Список литературы

1. Behera A.K., de Sousa R.A., Ingarao G., Oleksik V., Single point incremental forming: an assessment of the progress and technology trends from 2005 to 2015, *Journal of Manufacturing Processes*. 2017. pp. 37–62.
2. Duflou J., Habraken A., Cao J., Malhotra R., Bambach M., Adams D., Vanhove H., Mohammadi A., Jeswiet J. Single point incremental forming: state-of-the-art and prospects, *International Journal of Material Forming*. 2018. 11. pp. 743–773
3. Park J., Kim Y., Fundamental studies on the incremental sheet metal forming technique, *Journal of Manufacturing Processes*. 2003. 140. P. 447–53.
4. Young D., Jeswiet J. Wall thickness variations in single-point incremental forming, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*. 2004. №218 pp. 1453–1459.
5. Eyckens P., Van Bael A., Aerens R., Duflou J., Van Houtte P. Small-scale finite element modelling of the plastic deformation zone in the incremental forming process, *International Journal of Material Forming*. 2008. №1 pp. 1159–1162.
6. Silva M., Skjødt M., Martins P.A., Bay N. Revisiting the fundamentals of single point incremental forming by means of membrane analysis, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2008. №48. pp. 73–83.
7. Martins P., Bay N., Skjødt M., Silva M. Theory of single point incremental forming, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*. 2008. №57. pp. 247–252.

8. Jackson K., Allwood J. The mechanics of incremental sheet forming, *Journal of Materials Processing Technology*, 2009. №209. pp. 1158–74.

9. Emmens W., Van den Boogaard A. An overview of stabilizing deformation mechanisms in incremental sheet forming, *Journal of Materials Processing Technology*. 2009. №209 pp. 3688–3695.

10. Eyckens P., Belkassem B., Henrard C., Gu J., Sol H., Habraken A.M., Duflou J.R., Van Bael A., Van Houtte P. Strain evolution in the single point incremental forming process: digital image correlation measurement and finite element prediction, *International Journal of Material Forming*. 2011. №4 pp. 55–71.

11. Malhotra R., Xue L., Belytschko T., Cao J., Mechanics of fracture in single point incremental forming. *Journal of Materials Processing Technology*, 2012, №212. pp. 1573–1590.

12. Kim T., Yang D. Improvement of formability for the incremental sheet metal forming process, *International Journal of Mechanical Sciences*. 2000. №42. pp. 1271–1286.

13. Shim M., Park J. The formability of aluminum sheet in incremental forming, *Journal of Materials Processing Technology*. 2001. №113. pp. 654–658.

14. Filice L., Fratini L., Micari F. Analysis of material formability in incremental forming, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 2002. №51. P. 199–202.

15. Eyckens P., He S., Van Bael A., Van Houtte P., Duflou J. Forming limit predictions for the serrated strain paths in single point incremental sheet forming, *Proceedings of the 9th International Conference on Numerical Methods in Industrial Forming Processes NUMIFORM'07*. AIP Publishing, 2007, pp. 141–146.

16. Eyckens P., Moreau J.D., J.R. Duflou, A. Van Bael, P. Van Houtte, МК modelling of sheet formability in the incremental sheet forming process, taking

into account through-thickness shear, *International Journal of Material Forming*. 2009. №2. pp. 379–382.

17. Hussain G., Gao L. A novel method to test the thinning limit of sheet metal in negative incremental forming, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2007. 47. pp. 419–435.

18.http://www.steelnumber.com/en/steel_composition_eu.php?name_id=584

УДК 620. (16+17+18):669. 15' 26' 24' 28' 292' 786' -194

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАРБОНИТРИДНОГО УПРОЧНЕНИЯ
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЛИТЕЙНОЙ УЛУЧШАЕМОЙ СТАЛИ**

А.Л. Гавзе¹, к.т.н.; С.Д. Андреев²

**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF CARBONITRIDE
HARDENING ON THE MECHANICAL AND TECHNOLOGICAL
PROPERTIES OF THE CASTING TEMPERATURE STEEL**

A.L. Gavze¹, S.D. Andreev²

n42@niistali.ru, savandr11111@mail.ru

¹АО «НИИ стали», г. Москва

¹JSC “Scientific Research Institute of Steel”

²НИТУ «МИСИС», г. Москва

²National University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia

Реферат

Изложены результаты исследований механических и технологических свойств образцов из пяти опытных плавков литейной стали типа 30ХЗГМАФ.

Определены механические свойства стали при растяжении и ударном изгибе после различных режимов термической обработки. Проведена оценка стабильности переохлажденного аустенита стали при изотермическом превращении и непрерывном охлаждении. Дилатометрическим методом определены критические точки стали при нагреве. Расчетными методами установлены температуры начала мартенситного превращения плавков и

идеальный критический диаметр при закалке опытной стали. Оценено влияние температуры нагрева на величину аустенитного зерна опытной стали. Установлено преимущество комплекса механических характеристик и технологических свойств опытной стали по сравнению с показателями серийных марок литейных сталей.

Ключевые слова:

опытные плавки, механические свойства, величина зерна, критические точки, стабильность аустенита, прокаливаемость, термическая обработка

Abstract:

The article reviews research results for mechanical properties and processing behavior of samples of experimental casts of 30Cr3MnMoNV mold steel.

Mechanical properties of steel were determined at tensile and impact bending after heat treatment various modes. Undercooled steel austenite stability at isothermal transformation and continuous cooling was evaluated. Critical constants of steel during heating were determined using the dilatometric method. Computational methods were used for determination of casts martensitic transformation onset temperature and ideal diameter of experimental steel tempering. Heating temperature effect on austenite grain size of experimental steel was determined. Advantage of mechanical properties and process behavior of experimental steel over performance of commercial cast steel grades was defined.

Keywords:

experimental casts, mechanical properties, grain size, critical constants, austenite stability, hardness penetration, heat treatment

Введение

Обеспечение надежности и долговечности узлов и агрегатов изделий транспортного машиностроения в условиях жестких требований к их весовым характеристикам приводит к необходимости разработки сталей с

повышенными механическими характеристиками. Одним из эффективных способов повышения комплекса механических свойств среднелегированных улучшаемых и штамповых сталей является использование карбо нитридного упрочнения. Указанное упрочнение вызывается выделением нано размерных частиц карбо нитридов во время высокого отпуска закаленной стали, легированной повышенным содержанием азота и активными нитридо- и карбидообразующими элементами [1–6].

В настоящей работе приведены результаты исследования свойств хромомарганцеволибденовой литейной стали типа 30ХЗГМАФЛ, содержащей повышенную концентрацию азота и, в качестве нитридообразующих элементов, ванадий и алюминий. Исследование проведено с целью определения возможности создания новых композиций сталей с повышенными механическими характеристиками и прокаливаемостью по сравнению со свойствами литейных сталей, применяемых в настоящее время для изготовления деталей ходовой части гусеничных транспортных средств.

Материал и методика проведения исследований

Опытные плавки проводили в индукционной электропечи с основной футеровкой. Масса садки 40–50 кг. В качестве исходных материалов применяли:

- высежку из низкоуглеродистой стали 09А;
- чугун синтетический;
- ферросилиций марки ФС75;
- ферромарганец марки ФМп 05;
- феррохром марки ФХ015;
- феррохром, азотированный марки ФХ600Н;
- алюминий марки А99;
- феррованадий марки Вд-1;

– ферромолибден марки ФМ-1.

После выплавки металл опытных плавов разливали на пробные бруски треновидной формы по ГОСТ 7832-65 массой 5,5 кг, из лепестков которых изготавливали образцы для исследования физико-механических свойств. Отборы проб для химического анализа проводили в соответствии с ГОСТ 7565-81 перед разливкой металла в пробные бруски. Заготовки под образцы подвергали предварительной термической обработке – нормализации от температуры 900 °С после выдержки 1 час и отпуску при 650 °С в течение 2-х часов.

Критические точки стали определяли dilatометрическим методом при нагреве. По температурам, соответствующих перегибам на dilatометрических кривых охлаждения образцов со скоростями 3–5 °С/мин и 40–50 °С/мин. оценивали стабильность аустенита и положение областей превращения аустенита в процессе непрерывного охлаждения. Исследование кинетики изотермического распада аустенита проводили магнитометрическим способом на установке АМ-1.

Механические свойства при растяжении определяли по ГОСТ 1497-84 на образцах типа 2 № 6 с короткой рабочей частью. Испытания на ударный изгиб проводили на образцах типа 1 с концентратором вида U по ГОСТ 9454-78.

Оценку прокаливаемости осуществляли расчетным методом, разработанным М.А. Гроссманом [7, 8], в соответствии с SAE J 406-2009 и ASTM A 255-07 [9, 10].

Указанный метод предусматривает расчет идеального критического диаметра $D_{крит}$. Для его расчета прежде всего определяли базовый идеальный критический диаметр (D_0) по размеру зерен аустенита и содержанию углерода в стали. Затем вводили коэффициенты, отражающие влияние легирующих элементов по химическому составу стали и умножали базовый диаметр D_0 на соответствующие коэффициенты:

$$D_{крит} = D_0 \times f_{Si} \times f_{Mn} \times f_{Cr} \times f_{Ni} \times f_{Mo} \times f_V \times f_{Al} \times f_{Cu} \times f_{Ti} \times f_{Zr}$$

Далее $D_{крит}$ может быть пересчитано для построения линии зависимости распределения твердости по длине торцевого образца (ГОСТ 5657-69). При определении D_0 влияние азота приравнивали к влиянию углерода. Для опытных плавов размер зерна принимали как № 8, для серийных сталей № 6.

Результаты исследований и их обсуждение

В таблице 1 приведен химический состав опытных плавов.

Таблица 1

Расчетный и фактический химический состав опытных плавов

Номер плавки	Массовое содержание элементов, %												
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	N	Al	S	P	Cu	Σ (C+N)	
Расчет. состав	0,27	0,17	1,00	2,60	0,20-	0,10	0,02	0,02-	Не более			min-0,29 max-0,36	
	-	-	-	-	0,30	-	-	0,06	0,035	0,035	0,30		
	0,32	0,37	1,30	3,00		0,15	0,04						
Фактический состав	70	0,28	0,29	1,25	2,65	0,28	0,15	0,02 0	0,05	0,006	0,010	0,11	0,300
	64	0,29	0,23	1,10	2,90	0,28	0,12	0,02 0	0,06	0,007	0,008	0,11	0,310
	89	0,31	0,18	1,12	2,53	0,20	0,13	0,02 6	0,03	0,006	0,012	0,11	0,336
	69	0,28	0,25	1,22	2,70	0,30	0,15	0,03 7	0,08	0,005	0,010	0,11	0,317
	68	0,27	0,31	1,22	2,95	0,28	0,14	0,04 2	0,07	0,009	0,007	0,12	0,312

В таблице 2 представлены значения критических точек A_{C1} и A_{C3} плавов стали при нагреве и значения температур начала мартенситного превращения M_N , рассчитанные по формуле, предложенной А.А. Поповым:

$$M_N = 520 - 320 \times (\%C + \%N) - 50 \times \%Mn - 30 \times \%Cr \times (\%Ni + \%Mo) - 5 \times (\%Cu + \%Si)$$

В таблице 3 приведены температуры, соответствующие перегибам на дилатометрических кривых охлаждения образцов опытных плавов при средних скоростях охлаждения 3–5 °С/мин и 40–50 °С/мин.

Изменение содержания азота в плавках стали с 0,020 до 0,042 % по данным магнитометрического и дилатометрического анализов практически не влияет на положение областей как изотермического распада аустенита, так и распада в процессе непрерывного охлаждения.

На дилатометрических кривых охлаждения образцов из всех плавов с исследованными скоростями отсутствуют перегибы, связанные с пересечением перлитной области распада аустенита, что указывает на высокую стабильность аустенита в этой температурной области. Это подтверждается тем обстоятельством, что первые признаки распада аустенита в перлитной области при его изотермическом распаде на образцах исследованных плавов наблюдаются при выдержке не менее 1000 сек.

Таблица 2

Значения критических точек опытных плавов

Номер плавки	Содержание нитридообразующих элементов (%) по массе	Номер образца	Критические точки стали, °C		
			Ac ₁	Ac ₃	Mn.
70	N -0,020 V - 0,150 Σ=0,220 Al-0.050	1	765	825	337
		2	765	835	
		3	770	835	
64	N -0,020 V - 0,120 Σ=0,200 Al-0.060	1	770	825	340
		2	775	825	
		3	775	830	
89	N -0,026 V - 0,130 Σ=0,186 Al-0.030	1	770	825	328
		2	770	825	
		3	765	825	
69	N -0,037 V - 0,150 Σ=0,267 Al-0.080	1	765	830	331
		2	760	830	
		3	765	830	
63	N -0,042 V - 0,140 Σ=0,252 Al-0.070	1	760	845	332
		2	758	845	
		3	760	845	

Таблица 3

Температуры перегибов на дилатометрических кривых опытных плавов

Номер плавки	Номер образца	Температуры перегибов (°C) при охлаждении со скоростью:			
		3–5 °C/мин		40–50 °C/мин	
70	1	490	330	445	220
	2	495	335	450	220
64	1	500	350	425	260
	2	500	350	420	255
89	1	470	340	430	225
	2	480	350	450	230
69	1	480	320	440	200
	2	470	315	450	225
63	1	500	340	500	230
	2	500	330	500	230

Для оценки влияния легирования азотом в сочетании с нитридообразующими элементами на величину аустенитного зерна и склонность стали к росту зерна при перегреве образцы из опытных плавок после нагрева в течение 1 часа при температурах в интервале 900–1100 °С закаливали в воде и изготавливали из них шлифы для металлографического исследования. Травление шлифов проводили водным раствором пикриновой кислоты до выявления границ исходного аустенитного зерна. Результаты определения зерна по ГОСТ 5639-82 приведены в таблице 4.

Таблица 4

Изменение величины зерна опытных плавок при нагреве

Номер плавки	Содержание нитридообразующих элементов, %	Номер аустенитного зерна по ГОСТ 5639-82 после выдержки при температурах, °С				
		900	950	1000	1050	1100
89	0,026 N 0,130 V $\Sigma=0,186$ 0.030Al	9	9	9	3-5	1
64	0,020 N 0,120 V $\Sigma=0,200$ 0.060Al	9-10	9-10	9	7	3-5
70	0,020 N 0,150 V $\Sigma=0,220$ 0.050 Al	10	9-10	9	9 с участками 5-6	3-5
63	0,042 N 0,140 V $\Sigma=0,252$ 0.070Al	10	10	10	9	9
69	0,037 N 0,150 V $\Sigma=0,267$ 0.080Al	10	10	10	10	9-10

Исследование величины аустенитного зерна после нагрева выше температуры A_{c3} показало, что увеличение содержания нитридообразующих элементов приводит к повышению температуры начала интенсивного роста зерна.

В таблице 5 приведены результаты определения твердости и механических свойств опытных плавок при растяжении и ударном изгибе.

Механические свойства опытных плавок стали

Номер плавки	Режим термообработки		Механические свойства							
	Температура, °С		σ_B	$\sigma_{0.2}$	δ_5	Ψ	НВ	HRC	КСУ, Дж/см ²	
	закалки	отпуска							МПа	
			20 °С	50 °С						
89	900	250	1656	1303	6.2	19	477	49.0	39	-
	900	500	1294	1186	7.9	27	386	39.5	38	-
	900	550	1205	1098	9.8	36	368	37.5	56	-
	900	600	1068	960	11.5	45	326	34.0	102	-
	900	620	1009	911	11.5	47	314	32.5	102	-
	900	650	892	794	14.0	55	276	28.0	145	-
64	900	250	1627	1323	7.6	31	462	47.0	40	36
	900	500	1362	1196	9.5	32	-	-	-	-
	900	550	1323	1166	9.7	33	388	39.0	39	30
	900	600	1147	1019	12.0	44	-	-	-	-
	900	650	970	862	14.5	53	286	27.5	117	49
	950	650	970	862	14.5	51	-	-	-	-
70	900	250	1617	1333	6.7	23	450	47.0	42	38
	900	500	1372	1186	10.0	35	-	-	-	-
	900	550	1274	1127	8.8	32	381	38.5	35	24
	900	600	1127	1009	11.5	43	-	-	-	-
	900	650	960	862	15.5	54	285	27.5	113	49
	950	650	960	843	14.5	50	-	-	-	-
63	900	250	1617	1352	6,7	26	465	46,5	37	32
	900	500	1401	1225	8,6	29	-	-	-	-
	900	550	1362	1215	9,2	34	388	38,5	30	25
	900	600	1166	1039	11,0	42	-	-	-	-
	900	650	941	833	15,0	53	285	22,5	108	45
	950	650	990	882	13,0	48	-	-	-	-
69	900	250	1646	1352	7,0	24	456	46,5	34	-
	900	600	1137	1009	11,5	43	373	38	100	-
	900	650	970	833	14,0	49	287	27,5	136	-

В таблице 6 для сравнения приведены свойства отливок из широко используемых в отрасли марок сталей и опытной стали после закалки в масло и отпуска при 600–650 °С.

В таблице 7 приведены данные о влиянии температуры испытаний на ударную вязкость образцов из опытной стали (плавка 64), сталей марок 35ХГСЛ, 35ХНЛ после закалки в масле и отпуска при 600–650 °С и 35ХМЛ после нормализации [11].

Таблица 6

Свойства серийных сталей 35ХГСЛ, 35ХНЛ, 27СГТЛ и опытной стали 30ХГМАФ

Марка Стали	Механические свойства, $\left(\frac{\min-\max}{\text{среднее}}\right)$					(D _{крит}), мм	
	σ _в , МПа	σ ₀₂ , МПа	δ ₅ , %	Ψ, %	КСУ, Дж/см ²	min	max
35ХГСЛ	$\frac{820-1100}{950}$	$\frac{620-750}{700}$	$\frac{10-14}{12}$	$\frac{30-49}{38}$	$\frac{30-50}{42}$	75	164
35ХНЛ	$\frac{784-1264}{931}$	$\frac{588-951}{745}$	$\frac{12-18}{13,5}$	$\frac{28-47}{40}$	$\frac{41-78}{52}$	38	110
27СГТЛ	$\frac{804-1029}{902}$	$\frac{608-774}{676}$	$\frac{12-20}{15}$	$\frac{30-61}{43}$	$\frac{44-93}{66}$	85	143
30ХГМАФ	$\frac{890-1147}{1022}$	$\frac{780-1030}{910}$	$\frac{11-15}{13}$	$\frac{42-55}{44}$	$\frac{100-137}{115}$	326	490

Таблица 7

Влияние температуры испытаний на ударную вязкость литейных сталей

Марка стали	Значения ударной вязкости КСУ, Дж/см ² при температурах испытания, °С						
	плюс 20	0	минус 20	минус 40	минус 50	минус 60	минус 80
35ХГСЛ	28-40	-	10-22	8-19	-	6-14	-
35ХМЛ	30-44	-	24-38	-	-	9-30	12-19
35ХНЛ	39-108	-	29-64	22-56	15-46	-	-
30ХГМАФ	117	105	76	73	45-49	33	-

Сравнение свойств отливок серийных сталей и опытных плавов, представленных в таблицах 5-7, указывает на существенное преимущество опытных плавов по прокаливанию, запасу вязкости ударных образцов при отрицательных температурах, и комплексу прочностных и пластических характеристик при испытаниях на растяжение. На основании полученных

результатов может быть сделан вывод о возможности создания экономнолегированной улучшаемой хромомарганцеомолибденовой литейной стали, дополнительно легированной ванадием и азотом для крупногабаритных литых заготовок ответственных, тяжело нагруженных деталей транспортного машиностроения

Литература

1. Афтандиянц Е.Г., Бабаскин Ю.З. «Влияние модифицирования добавками азота и ванадия на структуру и свойства малоуглеродистой стали» // Литейное производство. 1981. № 12. С. 14–15.

2. Гавзе А.Л., Легкодух А.М., Прибылова В. И. «Особенности упрочнения среднеуглеродистой улучшаемой стали, легированной азотом» // Сб.: Труды 1-й Всесоюзной конференции «Высокоазотистые стали». Киев. 1990. С. 308–320.

3. Звездин Ю.И., Петропавловская З.Н., Рабинович А.В. «Влияние азота на структуру и свойства перлитной стали для высоконагруженных деталей энергетического оборудования» // Сб.: Труды 1-й Всесоюзной конференции «Высокоазотистые стали». Киев. 1990. С. 215–222.

4. Ефименко С.Н., Жульев С.И., Сыров В.И. и др. «Производство азотированной стали» // Сб.: Труды 1-й Всесоюзной конференции «Высокоазотистые стали». Киев, 1990. С. 223–224.

5. Гавзе А.Л., Легкодух А.М., Прибылова В.И. «Экономнолегированная улучшаемая сталь с карбонитридным упрочнением» // Сб.: Труды 2-й Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы защиты и безопасности». СПб. 1999. Т 1. С. 215–221.

6. Гавзе А.Л., Легкодух А.М., Матевосьян А.П. Механические и технологические свойства азотсодержащей улучшаемой стали для нагруженных деталей транспортного машиностроения // Металлообработка. 2001. № 6. С. 22–25.

7. Grossman M.A. and Stephenson R.L. «The Effect of Grain Size on Hardenability»//ASM Transactions. 1941. Vol. 29. P. 227–259.
8. Grossman M.A. «Hardenability calculated from Chemical Compositions» // AIME Transactions. 1942. Vol. 150. P. 1–19.
9. SAE J 406 «Methods of determining Hardenability of steels». April.1993.
10. ASTM A 255-07. Standart «Test Methods for Determining Hardenability of Steel».
11. Марочник сталей и сплавов /Сорокин В.Г., Волосникова А.В., Вяткин А.С. и др. / Под общ. ред. В.Г. Сорокина. М.: Машиностроение, 1989. 640 с.

**УПРОЩЕННАЯ МЕТОДИКА СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЕРИЙНОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ БРОНИ
ПОСРЕДСТВОМ ВВЕДЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ
ДОБАВОК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
И КОРРЕКЦИИ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ**

А.А. Арцруни¹, к.т.н.; А.А. Зажилов¹;

Д.В. Гусев²; М.В. Царев²

A.A. Artsruni¹; A.A. Zazhilov¹;

D.V. Gusev²; M.V. Tsarev²

Dmitriy.Gusev@amrbk.ru, Mikhail.Tsarev@amrbk.ru

¹АО «НИИ стали», г. Москва, Россия, mail@niistali.ru

¹«Scientific Research institute of Steel» JSC, Moscow, Russia

²АО «Алюминий Металлург Рус», г. Белая Калитва, Россия

Химический состав современных алюминиевых сплавов представлен тремя основными группами компонентов: **основными легирующими элементами, модифицирующими добавками и допустимыми примесями.**

Отечественные серийно используемые броневые танковые алюминиевые сплавы завоевали достаточно большой авторитет и признание, что находит объяснение в ряде следующих обстоятельств:

1. Научно обоснованное так называемое «канодальное» соотношение основных легирующих элементов Zn и Mg, находящееся в пределах 2,1–2,15;

2. Практически полный отказ от использования меди и марганца в основном составе: меди – по причине заметно возрастающего отрицательного воздействия на свариваемость, а марганца – как элемента, несущего ответственность за деформационное упрочнение и, соответственно, за шиферность брони;

3. Удачно подобранным режимам двухступенчатого старения.

В части возможного дальнейшего совершенствования состава броневых алюминиевых сплавов представляет интерес работа с модифицирующими добавками и углубленным анализом содержания допустимых примесей.

Однако, работа в условиях текущего серийного производства, оперирующего многотонными плавками, является практически невыполнимой, ввиду ее многозатратности и высокой трудоемкости, и требует специального подхода к ее проведению. Именно это является предметом настоящего изложения.

Прежде всего обозначим область нашей деятельности. Она исключает основное легирование как хорошо зарекомендовавшее себя на протяжении нескольких десятилетий, и потому принимается незыблемым. Область совершенствования лежит в вариативности модифицирующих добавок и должна, находясь вне сферы серийного производства, оставаться абсолютно объективной по своим результатам.

Выход из сложившейся ситуации, был найден в использовании малоемкой лабораторной печи (как правило собственного производства) для литья круглых слитков, отливаемых методом полунепрерывного литья (ПНЛ).

Исходным материалом принимаются литые цилиндрические лабораторные слитки, отливаемые методом полунепрерывного литья, диаметром 300 мм и длиной 750–800 мм. Слитки проходят суточную гомогенизацию – при температуре 445–465 °С (в металле), после чего подвергаются резке в окончательный размер, что, после удаления донной и литниковой частей слитка, дает окончательный размер заготовки 300×400 мм. Отрезанные части используются для исследования макроструктуры, микроструктуры и излома.

И тут, в основе дальнейшей обсуждаемой упрощенной технологии, лежит уникальная особенность алюминия и, соответственно, брони из нее - возможность ее получения путем горячего прессования посредством его продавливания через фильеру. В данном случае в качестве фильеры принимается плоскопараллельная форма (20×200 мм) и, соответственно, продукцией является плоская прессованная полоса, имитирующая прокат с расчетной длиной порядка 5-ти метров, и используется пресс с усилием 1,5 тыс. тн.

Подготовленные слитки двух составов – серийной и с добавками – поступают на прессование. Прессование проводится по выбранным изготовителем АО «АМР» стабильным, единообразным режимам.

Полученные полосы служат объектом всесторонних исследований, основным оценочным параметром которых служат, безусловно, броневые свойства, в частности, две традиционные характеристики бронестойкости, называемые: **«Пределом кондиционных поражений» – ПКП**, имеющие две разновидности: **Скорость ПКП – $V_{\text{ПКП}}$** – при стрельбе под постоянным углом (в большинстве случаев под нулевым углом так называемой стрельбой «в нормаль») и **Угол ПКП – $\alpha_{\text{ПКП}}$** – при стрельбе с заданной скоростью (как правило штатной) под разными углами с фиксацией в первом случае – **Скорости предела кондиционных поражений**, во втором случае – **Угла кондиционных поражений**, руководствуясь принятой в России десятибалльной шкалой, где баллы 1-3 считаются кондиционными, а прочие 4-7 некондиционными (см. рис.1).

Номер поражения	Графическое представление			Оценка	Описание поражений	Оценка
	Лицо	Сечение	Тыл			
1				Кондиция	<p>1. С тыльной стороны выпучины нет.</p> <p>2. С тыльной стороны чистая выпучина любой величины.</p> <p>3. С тыльной стороны выпучина любой величины с радиальными несквозными сединками или мелкими надрывами при испытании простой пулей или с сединками, несквозными надрывами или трещинами при испытании бронебойной пулей. В сомнительных случаях поражение от простой пули и бронебойной проверяется керосином – керосин не просачивается.</p>	Кондиция
2						
3						
4				Некондиция	<p>4. С тыльной стороны выпучина любой величины с радиальными сквозными надрывами и трещинами. В сомнительных случаях поражения от простой и бронебойной пули проверяется керосином – керосин просачивается.</p> <p>5. С тыльной стороны наметившаяся пробочка без пробития.</p> <p>6. С тыльной стороны выпучина любой величины с надрывом по окружности, наметившийся откол.</p> <p>7. Откол любой формы и размеров с тыльной стороны при непробитии листа.</p> <p>8. Сквозная пробоина с чистыми или рваными краями с тыльной стороны или выбитая пробочка, или выход сердечника бронебойной пули с тыльной стороны.</p> <p>9. Сквозная пробоина с отколом любой формы и глубины с тыльной стороны или сквозная пробоина от поражения простой пулей с одним или несколькими кольцевыми расслоениями по сечению пробоины.</p> <p>10. Раскол карты или сквозные трещины, выходящие за пределы поражения в результате испытания обстрелом.</p>	Некондиция
5						
6						
7						
8						
9						
10						

Рис. 1 – Упрощенное графическое изображение шкалы поражений. Виды поражений при стрельбе в нормаль ($\alpha=0$)

В нашем случае предусматривается наличие двух типов карт: при стрельбе в нормаль – четырех карт 200×300 мм, и четырех карт 200×500 мм, при стрельбе под углами, вырезанных в соответствии со схемой разрезки, представленной на рис. 2.



Рис. 2

Как следует из представленной схемы, карты для стрельбы в нормаль занимают 1200 мм длины прессованной полосы, а карты для стрельбы под углом – 2000 мм. Остальные части – «головная» и «утяжная» поступают для исследований в ЦЗЛ для оценки эффектов термообработки (головная) и свариваемости (утяжная) с соответствующей маркировкой каждой из карт и образцов. Подготовленные стрельбовые карты, после названной тщательной маркировки, поступают на стрельбовые испытания в соответствующий аккредитованный испытательный центр. Результаты испытаний актируются и служат основанием для составления заключения по итогам работ.

Список литературы

1. Арцруни А.А., Купрюнин Д.Г. Алюминиевая броня для военной техники. Теория, технология, практика. Изд. РадиоСофт. М. 2017.
2. Фридляндер И.Н. Высокопрочные алюминиевые сплавы. М.: Оборонгиз, 1960. 291 с.

3. Арцруни А.А. Материаловедческие аспекты алюминиевой танковой брони // Сборник трудов юбилейного научно-технического семинара к 100-летию Шарова М.В.- М.: Изд-во МАТИ-РГТУ, 2000. С. 16–32.

4. Арцруни А.А., Чухин Б.Д, Сабсай А.И. и др. О природе шиферности излома алюминиевого сплава системы Al-Zn-Mg после прокатки // МИТОМ, 1981. № 11.

УДК 669.712:628.477.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЫ ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ КАК НЕТРАДИЦИОННОГО ИСТОЧНИКА АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

И.В. Кунилова¹, к.т.н.; А.А. Лавриненко¹, д.т.н.;

И.О. Крылов¹, к.т.н.

I.V. Kunilova¹; A.A. Lavrinenko¹; I.O. Krylov¹

kunilova_i@ipkonran.ru, lavrinenko_a@ipkonran.ru, krylov_i@ipkonran.ru

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук*

Аннотация

С целью расширения источников алюминийсодержащего сырья, обеспечения ресурсосбережения и снижения экологической нагрузки предложено использование золы от сжигания углей. Рассмотрены тенденции и проведены исследования ее глубокой переработки.

Ключевые слова:

алюминийсодержащее техногенное сырье, зола от сжигания углей, комплексная переработка, ценные компоненты

Abstract

In order to expand the sources of aluminum-containing raw materials, ensure resource saving and reduce the environmental burden, the use of ash from coal combustion is proposed. Tendencies are considered and studies of its deep processing are carried out.

Keywords:

aluminum-containing technogenic raw materials, ash from coal combustion, complex processing, valuable components

Реферат

На основе анализа тенденций в исследованиях и разработках технологий переработки золы от сжигания углей и близких по составу алюмосиликатных материалов определены перспективные направления ее глубокой переработки. Установлена эффективность технологий обогащения и интенсификации процессов выщелачивания с использованием автоклавирования и ультразвуковой кавитации. Проведены экспериментальные исследования по извлечению ценных компонентов из золы Экибастузского угольного бассейна с использованием комплекса методов – флотации, мокрой и сухой магнитной сепарации и выщелачивания с применением сочетания реагентов, в результате которых установлены эффективные режимы процессов. Разработанные технологические режимы процессов извлечения ценных компонентов из золы дают возможность прогнозировать показатели технологических схем комплексной переработки крупнотоннажных отходов от сжигания углей теплоэлектростанций.

Введение

Россия относится к крупнейшим производителям алюминия, наряду с Китаем, Канадой, Австралией, США, Индией, Норвегией, Бразилией и Объединенными Арабскими Эмиратами. Объем выпуска алюминия основным российским производителем – компанией РУСАЛ – составляет около 3,8 млн т в год [1], производство глинозема – 8,3 млн т. Уже многие годы большой проблемой является недостаточность обеспечения российских заводов собственным сырьем. Импорт глинозема составляет 55 % [2]. В связи с этим мощности РУСАЛа по производству глинозема расположены не

только в России, но и за рубежом. В 2021 году 9 % глинозема РУСАЛ произвел в Австралии. В условиях санкционного давления серьезным вызовом явился запрет правительства Австралии на поставки в Россию сырья для производства алюминия – глинозема, а также алюминиевой руды (бокситов).

Растущие темпы потребления алюминия и ограниченность первичного сырья для получения алюминия (в первую очередь, бокситов) являются причинами увеличения доли переработки отходов и вторичного сырья в структуре производства алюминия [3], а также формируют необходимость нахождения новых источников алюминия. Государственным балансом запасов учтено несколько техногенных объектов отходов, содержащих бокситы [4]. Наиболее крупнотоннажными техногенными минеральными источниками получения оксидов алюминия могут являться отходы глиноземного производства (красные шламы с содержанием Al_2O_3 2–33 %) и техногенные отходы от сжигания углей (зола, шлак и их смеси – золошлаковые отходы с содержанием Al_2O_3 15–25 %). Они также содержат примеси ценных химических элементов, в т. ч. благородных металлов, редких и рассеянных элементов [5–6]. На Уральском алюминиевом заводе внедрена технология получения оксида скандия из красного шлама, однако дальнейшая глубокая переработка красного шлама с получением алюминия не получила распространения из-за низкого уровня рентабельности.

В отличие от красного шлама, золошлаковые отходы (ЗШО) находят непосредственное применение в качестве замены разнообразных строительных материалов и компонентов строительных смесей [7–8]. Однако многокомпонентный состав и варьирование гранулометрического и химического составов золошлаковых отходов разных теплоэлектростанций создают ограничения для их использования без предварительной подготовки. Для соответствия нормативным требованиям при применении ЗШО в строительных отраслях часто необходимы подготовительные операции –

классификация на фракции, доизмельчение, магнитная сепарация и удаление вредных примесей, в частности, недожжённого углерода (недожога). Также при непосредственном использовании золошлаковых отходов в строительных отраслях безвозвратно теряются примесные ценные компоненты, в т. ч. благородные металлы, редкие и рассеянные элементы. В связи с этим разработка методов глубокой комплексной переработки золошлакового вторичного сырья является перспективным направлением научных исследований. Целями настоящей работы являлись выбор эффективных методов комплексной переработки золы от сжигания углей и экспериментальное определение параметров процессов извлечения ценных компонентов из золы от сжигания углей на примере золы от сжигания каменных углей Экибастузского угольного бассейна.

Методика исследований

При проведении исследований использованы теоретические методы (анализ, сравнение, систематизация, обобщение, индукция) и экспериментальные методы с применением современного технологического и аналитического оборудования и статистической обработки результатов. Пробы золы для исследований и анализов отбирали методом квартования. Классификацию золы проводили всухую на ситах. Исследование гранулометрического состава золы проводилось с использованием анализатора Camsizer X2 Retsch, принцип действия которого основан на цифровой обработке динамических изображений проекций анализируемых частиц.

Технологические исследования процессов магнитной сепарации проводились на сухом барабанном сепараторе с комбинированным приводом с магнитами Nd-Fe-B, обеспечивающим два режима магнитной индукции – в слабом (0,16 Тл) и сильном (0,25 Тл) полях, и мокром магнитном сепараторе Итомак ММС-0,1ПМ с индукцией магнитного поля не менее 0,19Тл и

соотношением $t:j=1:10$. Моделирование процессов флотации недожога проводилось в механической флотационной машине «Механобр-Техника» при соотношении $T:Ж=1:5$, до истощения минерализации пены. В качестве собирателя использовали керосин марки КО-25 и дизельное топливо, в качестве пенообразователя – метилизобутилкарбинол. Продукты высушивали при температуре 80 °С.

Исследования процессов выщелачивания проб золы массой 50 г. проводили на лабораторной установке, включающей кислотостойкую емкость и верхнеприводную мешалку. Параметры выщелачивания: соотношение $T:Ж = 1:4$, число оборотов мешалки 400 об./мин. Фильтрацию полученных суспензий проводили под вакуумом с использованием воронки Бюхнера и полипропиленового фильтра марки КС-44. Сушку кеков проводили в сушильном шкафу в фарфоровых чашках при температуре 90 °С. Приведенные параметры работы лабораторных установок определяли в предварительных экспериментах.

Элементный состав образцов золы и продуктов ее обработки определяли полуколичественным рентгенофлуоресцентным методом на портативном энергодисперсионном анализаторе Olympus X-5000* с использованием режимов Геохимия и Почва-Ценные металлы. Содержание углерода определяли термогравиметрическим методом на анализаторе LECO TGA701. Электронно-микроскопические исследования проводили на растровом электронном микроскопе с локальным микрорентгеноспектральным анализом в Центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр ИПКОН РАН.

Экспериментальная часть

В настоящее время количество накопленных золошлаковых отходов в России составляет около 1,9 млрд т. При этом скорость образования – около 20 млн т в год значительно ниже, чем скорость утилизации – около 5 млн т в

* Анализ проведен на оборудовании лаборатории ЭКОН ИПКОН РАН.

год [6]. Однако к 2035 году намечено довести степень утилизации продуктов сжигания твердого топлива до 50 % годового объема образования. В странах с высокими показателями повторного использования ЗШО – Дании – 100 %, Польше – 87 %, Германии – 75 %, Великобритании и Китае – 65 % – существенную роль играет законодательное обеспечение экологических требований. Для минимизации экологической нагрузки и обеспечения ресурсосбережения работающие на угле теплоэлектростанции России должны проводить внедрение наилучших доступных технологий в соответствии с рекомендациями справочника ИТС 38-2017 «Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии». В справочнике только указаны отдельные сферы применения частей золошлаковых отходов: микросфер – для производства красок и теплоизоляционных материалов; магнитной фракции – в металлургии; алюмосиликатной фракции – в алюминиевой промышленности. Сами предприятия стараются реализовать ЗШО с минимальными затратами по техническим условиям для строительных целей. Минэнерго России в 2020 году разработало Комплексный план по повышению объемов утилизации продуктов сжигания твердого топлива на угольных ТЭС и котельных в следующих приоритетных направлениях: цементной промышленности, для дорожного строительства, рекультивации земель и раскисления почв [9] В Комплексном плане Минэнерго не затронуто решение проблемы комплексного использования золошлаковых материалов, а именно глубокой переработки с извлечением цветных и других ценных металлов.

В мире уже более двух десятилетий проводятся исследования по различным способам использования и комплексной глубокой переработки золы, шлака и в целом золошлаковых отходов [10–13]. Проблемы извлечения ценных компонентов из зол связаны, во-первых, с образованием при сжигании углей сложных соединений, часто нестехиометрического состава, и во-вторых, с существенным различием зол углей по химическому и

минералогическому составу в зависимости от месторождений, марок, способов сжигания и золоудаления, что неизбежно влечет необходимость разработки технологии их комплексной переработки для конкретного золошлакохранилища. Нахождение ценных элементов в рассеянном состоянии, в разнообразных формах, в виде сплавленных минеральных структур, с низкими содержаниями микроэлементов (0,1–1 г/т) делает малоэффективными обычно применяемые технологии переработки минерального сырья. В результате глубокая переработка золошлаковых отвалов с целью извлечения цветных, благородных и редкоземельных металлов является сложным и многостадийным процессом.

Анализ тенденций в исследованиях методов и разработок технологий переработки золы от сжигания углей показал следующие перспективные направления ее глубокой переработки. Предварительное выделение железосодержащего продукта производится методом магнитной сепарации [14], углеродсодержащего продукта – методами флотации или электростатической сепарации [15]. Алюмосиликатные микросферы предложено выделять флотацией [16]. Степень выщелачивания алюминия, а также большинства ценных микроэлементов – редких, рассеянных элементов и благородных металлов – без применения жестких условий невелика и составляет около 15–20 % [17]. В связи с этим при глубокой переработке золошлаковых отходов предлагаются различные способы интенсификации перевода компонентов в раствор: нагрев, автоклавирование, различные виды энергетических воздействий, а также предварительные обжиг и механоактивация. Термические и автоклавные процессы являются дорогостоящими и сложными по аппаратному оформлению. Тем не менее, в Китае уже внедряются технологии глубокой переработки красного шлама [18]. Технико-экономическая оценка способа получения алюминийсодержащего коагулянта с использованием автоклавного выщелачивания золы от сжигания углей и последующего выделения

глинозема из раствора хлорида алюминия показала, что переработка вторичного минерального алюминийсодержащего сырья в России также может являться экономически выгодной [19].

Ультразвуковая интенсификация выщелачивания в режиме кавитации интенсифицирует массоперенос за счет образования интенсивных микропотоков и локальных ударных волн и повышения температуры. Применение ультразвука при обработке золы уноса серной кислотой позволяет увеличить извлечение оксида алюминия и сократить время процесса, в частности, за счёт увеличения температуры среды [20]. В результате нарушения приповерхностного слоя частиц, удаления пленок и покрытий на поверхности частиц образуются активные участки, что повышает ее доступность для реагентов. Промышленное использование ультразвуковых установок позволяет внедрить типовое оборудование, которое является доступным и простым в эксплуатации по сравнению с автоклавным.

Пример элементного состава образца золы с электрофильтров, уловленной при сжигании углей Экибастузского угольного бассейна, приведен в табл. 1, 2. Анализ состава образца показал, что исследуемая зола по содержанию СаО (чуть менее 10 %) является пограничной, с высоким содержанием алюминия (25 % по Al_2O_3), типичным содержанием кремнезема (немногом более 50 %), щелочных оксидов – 1,4% (<1,5 %), серы в пересчете на SO_3 – 1,1% (<3 %).

Таблица 1

Химический состав макрокомпонентов, %

Al_2O_3	СаО	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	SO_3	P_2O_5	SiO_2	TiO_2	С
25,08	9,63	5,16	1,15	1,88	0,25	1,1	0,25	54,24	1,01	0,80

На основании анализа содержания оксида кальция и отнесения золошлаковых отходов к кислому или основному составу может быть сделан выбор предпочтительной выщелачивающей среды – кислотной или

щелочной, с учетом целевой технологии переработки. В качестве основных выщелачивающих агентов на основе предыдущих исследований и анализа литературы были выбраны растворы минеральных кислот – соляной и серной.

Содержания, при которых возможно рассмотрение промышленного выделения редких элементов, установлены для суммы редкоземельных элементов (275 г/т) и циркония (333 г/т), суммарно 608 г/т. Ценные микроэлементы могут находиться как в органической, так и в минеральной части. По ранее проведенным исследованиям, цирконий может находиться в виде циркона $ZrSiO_4$, а лантаноиды – монацита $(Ce, La, Nd, \dots Th)PO_4$.

Таблица 2

Химический состав ценных микрокомпонентов, г/т

Ag	Ce	Co	Gd	Hf	Y	Yb	La	Nb	Nd	Pr	V	Zr
1,0	151,4	12,5	11,8	8,9	63,5	6,4	81,2	23,9	62,8	16,5	60,0	333

Идентификация типичных частиц золы была проведена с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа (рис. 1). Выявлено наличие алюмосиликатов с различным соотношением алюминия, кремния и кислорода. На рисунке 1 приведены изображения алюмосиликатных микросфер: покрытой осажденным при охлаждении золы после сжигания угля оксидом железа; содержащей кальций и магний; с шариками оксида железа и частица сплавленного оксида кремния. Во фракции +100 мкм установлено наличие пористых углеродных частиц.

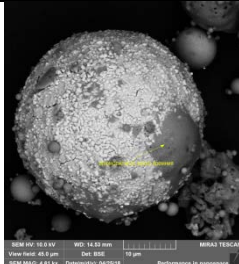
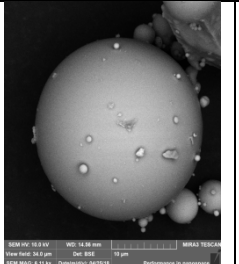
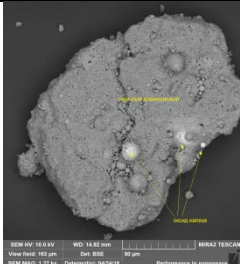
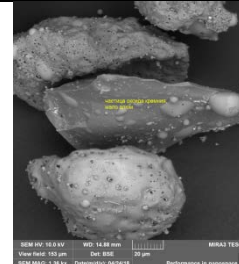
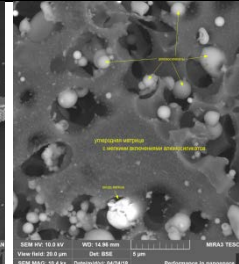
Фракция -20+40 мкм		Фракция -70–100мкм		Фракция +100 мкм
Оксид железа на микросфере	Алюмосиликатная микросфера	Частица алюмосиликата с шариками оксида железа	Частица сплавленного SiO ₂ (в середине)	Углеродная частица
				

Рис. 1 – Электронно-микроскопические изображения частиц

Экспериментальные исследования по выделению железосодержащей фракции показали, что процессы сухой сепарации в слабом поле и мокрой магнитной сепарации обеспечивают получение магнитного концентрата за одну стадию с близким содержанием железа – 49 и 48 %, но выход концентрата в случае сухой сепарации оказался выше – 3,6 % против 0,8 %, что связано с несовершенством конструкции используемого мокрого лабораторного сепаратора. Магнитный концентрат содержит также примеси (Mn 0,5 %, Ti 0,1 %, V 0,02 %, Nd 0,06 %), которые могут в дальнейшем выступать в качестве легирующих добавок. В хвостах сухой и мокрой магнитной сепарации остается близкое содержание железа – 2,9 и 2,8 %. В хвосты переходит больше циркония (390 г/т) и редкоземельных элементов (Ce 150 г/т, La 90 г/т, Nb 20 г/т), за исключением иттрия, который распределяется одинаково в обоих продуктах с содержанием порядка 60 г/т.

Флотационные исследования с целью выделения недожжённого углерода проводились из хвостов магнитной сепарации золы. За одну стадию была получена углеродсодержащая фракция с содержанием углерода 27,4 % при выходе 12 %, которая может быть использована как дополнительное топливо на ТЭС. Алюмосиликатные хвосты флотации содержат 0,07 % углерода и соответствуют требованиям по использованию золы в строительных отраслях и в качестве наполнителя (более 5 %, в некоторых

случаях более 0,5–1 %), а также не снижают степень последующего извлечения ценных элементов в процессе выщелачивания из-за вторичной сорбции.

Исследование процессов выщелачивания алюмосиликатных хвостов флотации золы показало эффективность применения сочетания 6М соляной и 2,3М серной кислот с добавкой окислителя. В результате выщелачивания в течение 1 часа в фильтрат извлекается 31,5 % алюминия с концентрацией в растворе 26 г/л. Также в раствор извлекаются 69 % кремния (с концентрацией 60 г/л), 58 % железа (с концентрацией 2,3 г/л), по 37 % циркония и иттрия. В зависимости от форм нахождения редкоземельных элементов в золе, их извлечение в раствор может сильно варьироваться, в частности, от 15 до 70 %. Применение ультразвуковой интенсификации выщелачивания при частоте 20–40 кГц позволит повысить извлечение алюминия и ценных металлов и является целью дальнейших исследований, поскольку ранее нами было установлено для золошлаковых отходов увеличение степени извлечения металлов в раствор в 1,5–5 раза в результате ультразвуковой обработки в режиме кавитации при частоте 22 кГц в начале 1-й стадии выщелачивания. После выделения из раствора редких элементов известными методами сорбции полученный раствор направляется на выделение диоксида кремния с использованием методов осаждения, и глиноземного концентрата, пригодного для производства гидроксида алюминия или алюминийсодержащего коагулянта, а также нерастворимый остаток, содержащий сложные оксиды кремния и кальция, который может являться сырьем для производства цемента и других строительных материалов.

Выводы и рекомендации

1. Анализ химического состава позволил охарактеризовать исследуемую золу как пограничную по содержанию СаО (чуть менее 10 %), с высоким содержанием алюминия (25 % по Al_2O_3). Содержание кремнезема

типичное - немногим более 50 %, щелочных оксидов – 1,4 % (<1,5 %), серы в пересчете на SO₃ – 1,1% (<3 %).

2. Установлено низкое содержание углерода в золе – 0,8 % (<5 %), указывающее на незначительное количество несгоревших угольных частиц. Выделение углеродсодержащей фракции необходимо при последующем использовании золы в строительной отрасли с ограничениями по содержанию углерода (0,1–0,5 %), а также для снижения вторичной сорбции при выщелачивании, для чего предлагается метод флотации. В результате флотационного отделения недожога содержание углерода в алюмосиликатных хвостах флотации составило 0,07 %.

3. В результате глубокой переработки золы получены магнитная фракция с содержанием железа 49 % и легирующими добавками при выходе 3,6 %, углеродсодержащая фракция с содержанием углерода 27 % при выходе 12 %, растворы, содержащие редкие элементы (при условии достаточных содержаний в исходной золе) и алюминий с концентрацией 26 г/л. После выделения из раствора редких элементов и осаждения диоксида кремния полученный раствор может служить сырьем для получения алюминийсодержащего коагулянта или производства гидроксида алюминия. Нерастворимый кремнеземный остаток может использоваться для строительных целей.

4. Перспективными методами интенсификации выщелачивания ценных компонентов из различных видов золошлаковых отходов являются автоклавирование и ультразвуковая обработка.

Список литературы

1. 20 лет движения вперед. Годовой отчет. - РУСАЛ. 2020. 318 с.
2. Кашеев И.Д., Земляной К.Г. Возможности получения высокоглиноземистого сырья из техногенных отходов для керамической и

огнеупорной промышленности (Обзор) // Новые огнеупоры. 2019. №1(5). С. 83–89. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-5-83-89>.

3. Бородкина В.В., Рыжкова О.В., Улас Ю.В. Перспективы развития алюминиевого производства в России // Фундаментальные исследования. 2018. № 12-1. С. 72–77; [Электронный ресурс]: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=42354> (дата обращения: 28.05.2022)

4. Быховский Л.З., Спорыхина Л.В. Техногенные отходы как резерв пополнения минерально-сырьевой базы: состояние и проблемы освоения // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2011. № 4. С. 9–15.

5. Медведев А.С., Хайруллина Р.Т., Киров С.С., Сусс А.Г. Получение технического оксида скандия из красного шлама Уральского алюминиевого завода // Цветные металлы. 2015. № 12. С. 47–52.

6. Шпирт М.Я., Артемьев В.Б., Силютин С.А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. – М.: изд. «Горное дело» ООО «Киммерийский центр». 2013. 432 С.

7. Пичугин Е.А. Аналитический обзор накопленного в Российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций // Проблемы региональной экологии. 2019. № 4. С. 77–87.

8. Худякова Л.И., Залуцкий А.В., Палеев П.Л. Использование золошлаковых отходов тепловых электростанций // XXI век. Техносферная безопасность. 2019. №4(3). С. 290–306.

9. Большаков В.П., Ермаков В.В. Перспективные методы сепарации сухой золы ТЭС для ее утилизации в современных технологиях // Энергетик. 2004. №9. С.20–21.

10. Зырянов В.В., Зырянов Д.В. Зола уноса - техногенное сырье. - М.: ООО «ИПЦ Маска», 2009. 320 с.

11. Прохоров К.В., Александрова Т.Н. Оценка химико-технологического потенциала золошлаковых отходов (на примере Лучегорской ТЭЦ) // ГИАБ. 2010. № 4. С. 164–168.
12. Адеева Л.Н., Борбат В.Ф. Зола ТЭЦ - перспективное сырье для промышленности // Вестн. Омск. ун-та. 2009. № 2 (52). С.137–147.
13. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Чурушова О.В. Комплексная переработка угольной золы ТЭЦ // ГИАБ. 2015. Т. 6. С. 250–259.
14. Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Жолдасбай Е.Е., Даруеш Г.С., Аргын А.А. Выделение железа в железосодержащий продукт из золы от сжигания Экибастузских углей // Уголь. № 1. 2021. С. 56–61. DOI: 10.18796/0041-5790-2021-1-56-61.
15. Рябов Ю.В., Делицын Л.М., Ежова Н.Н., Сударева С.В. Методы обогащения золошлаковых отходов угольных ТЭС и пути их вовлечения в хозяйственный оборот (обзор) // Теплоэнергетика. 2019. №3. С. 3–24.
16. Патент RU2393020C1. Поточная линия для выделения ценных компонентов из золошлаковых отходов.
17. Yao Z.T., Xia M.S., Sarker P.K., Chen T. A review of the alumina recovery from coal fly ash with a focus in China // Fuel. 2014. V. 120. P. 74–85.
18. Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues// Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 161. №1. P. 474–478.
19. Valeev D., Kunilova I., Shoppert A., Salazar-Concha C., Kondratiev A. High-pressure HCl leaching of coal ash to extract Al into a chloride solution with further use as a coagulant for water treatment // Journal of Cleaner Production. 2020, V. 276, № 123206. 13 P. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123206>.
20. Wenbo Liu a.o. Extracting alumina from coal fly ash with concentrated sulfuric acid sintering and ultrasound aided leaching // EPD Congress. 2015. P. 31.

УДК 669.018.265

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОВОЛОЧНОГО БЕССВИНЦОВОГО ПРИПОЯ ИЗ СПЛАВА ПОИ_n-52

Л.В. Радионова¹, к.т.н.; С.Р. Фаизов²

radionovalv@rambler.ru, faizovsr@susu.ru

¹*Московский политехнический университет, Москва, Россия*

²*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия*

Аннотация

Работа посвящена разработке ресурсосберегающей технологии изготовления проволочного бессвинцового припоя из сплава ПОИ_n-52. По результатам математического моделирования предложены технологические параметры прямой экструзии проволоки диаметром от 4,0 до 2,0 мм. Методом прямой экструзии получена проволока Ø2,0 мм из эвтектического сплава олова и индия. Проведены микроструктурные исследования сплава после холодной пластической деформации с коэффициентом вытяжки 118,8. Экспериментально подтверждена перспективность предложенной технологии.

Ключевые слова:

индий, олово, припой, проволока, прессование, ПОИ_n-52

Введение

Запрос на поиск новых материалов с высоким уровнем функциональных свойств формируется промышленностью в связи с различными причинами. Зачастую это связано с развитием техники и

технологий, но иногда такие задачи формулируются рынком из-за ценовой политики или повышения требований по экологическим нормам. Ужесточение показателей экологической безопасности и ограничение использования свинца в новом электрическом и электронном оборудовании на величине не более 0,01 % продиктовало необходимость поиска новых легкоплавких сплавов для использования в качестве припоя.

Для решения этой проблемы за последние годы создан целый ряд бессвинцовых припоев систем Sn – Cu, Sn – Ag, Sn – Ag – Cu [1-4]. Бессвинцовые технологии отличаются значительным повышением температур пайки с 230 °С для ПОС-61 (температура плавления 183 °С) до 265...270 °С для самого легкоплавкого, общепризнанного бессвинцового припоя Sn₃Ag_{0,7}Cu (температура плавления 217 °С). Такая температурная нагрузка требует не только смены припоев, но и смены флюсов, базовых материалов печатных плат, обновления технологического оборудования, пересмотра удельных энергозатрат. Это приводит к необходимости инвестиций в обновление производства, использованию более дорогих термоустойчивых материалов, перестройке технологий. Однако в последние годы были разработаны и нашли свое применение и припои с низкой температурой плавления. Это сплавы систем Sn – In, Sn – Bi [5, 6].

Несмотря на то, что индия (In) в земной коре очень мало и цены на него в последнее время существенно повышаются, в настоящее время стоимость за килограмм начинается от 28 000 руб. и от степени чистоты достигает 120 000 руб., он является одним из перспективных материалов для получения бессвинцового припоя. Связано это в том числе и с тем, что источниками индия служат отходы и промежуточные продукты цинкового и свинцового производств [7].

АО «Челябинский цинковый завод» являясь одним из основных производителей цинка в России, как сопутствующий продукт производит

индий, который реализует на рынке как в виде сырья, так готов и заинтересован освоить глубокую его переработку.

Запрос со стороны рынка в бессвинцовом припое, а со стороны АО «Челябинский цинковый завод» потребности глубокой переработки побочного продукта с высокой рыночной стоимостью сформулировали актуальность работы направленной на разработку ресурсосберегающей технологии производства проволочного припоя из сплава ПОИн-52.

Материалы и методы

Разработка и исследование технологии изготовления проволочного припоя из сплава ПОИн-52 проводилось в лабораториях Южно-Уральского государственного университета из сырья, предоставленного АО «Челябинский цинковый завод».

В качестве исходного сырья для получения сплава использовали чистое (99,915 %) олово (Sn) и чистый (99,999 %) индий (In). Сплав плавил в тигельной печи SmartMelt 2.0 при 300 °С для обеспечения растворения чистых компонентов. Заготовки Ø20 мм отливали в металлические формы. Химический состав полученного сплава проверяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой NETZCH Optima 2100 DV (PerkinElmer, Waltham, MA, USA).

Для изготовления проволоки диаметром от 2,0 до 4,0 мм из заготовки Ø20,0 мм была спроектирована и изготовлена специальная оснастка, подробно описанная в работе [8]. Экструзию проволоки осуществляли на модернизированном гидравлическом прессе Д2430, оснащенном системой сбора данных [9]. Для определения температурных условий процесса прессования использовали тепловизор MVR RY-107 (Россия).

Химический состав структурных компонентов образцов сплава анализировали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6460LV (JEOL, Токио, Япония), оснащенном энергодисперсионным спектрометром

для качественного и количественного рентгеновского микроанализа (OxfordInstruments, Абингдон, Великобритания).

Микроструктуру образцов исследовали на оптическом инвертированном металлографическом микроскопе Axio Observer D1.m (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Йена, Германия) с программным обеспечением ThixometPro (Thixomet Pro, компания Thixomet, Санкт-Петербург, Россия). Испытания на растяжение проводились на универсальной испытательной машине INSTRON 5882 (Норвуд, Массачусетс, США).

Для моделирования процесса экструзии использовалось специализированное программное обеспечение QForm (ООО «КванторФорм», Россия).

Экспериментальная часть

Сплав ПОИн-52 согласно требованиям ТУ 48-0220-40-90 «Сплавы и припои на основе олова, свинца и индия для полупроводниковой техники» по химическому составу должен соответствовать требованиям, представленным в табл. 1. Согласно диаграмме состояния индий-олово [10] такой химический состав позволит получить эвтектический сплав с температурой плавления 119...121 °С. Физико-механические свойства сплава приведены в таблице 2.

Таблица 1

Химический состав припоя ПОИн-52

Основные компоненты, %		Примеси, не более %				
In	Sn	Bi	Fe	Cu	As	Sb
51-53	остальное	0,015	0,01	0,01	0,01	0,015

Традиционная технологическая схема получения проволочного припоя, включающая в себя приготовление сплава, отливку слитков (диаметром 100–200 мм), прессование, волочение на требуемый диаметр, а иногда и промежуточную прокатку [8], требует большого парка оборудования и в нашем случае была признана экономически необоснованной. Физико-

механические свойства сплава позволили предположить, что в данном случае более обоснованным и перспективным процессом изготовления проволоки может быть процесс прессования или экструзии, согласно общепринятой мировой терминологии.

Таблица 2

Физико-механические свойства припоя ПОИп-52

Температура солидуса /ликвидуса, °С	Плотность сплава, г/см ³ (при 22 °С)	Теплопроводность, Вт / мК (при 85 °С)	Удельное электросопротивление, Ом·м (при 22 °С)	Теплопроводность, Вт/м·С°	Временное сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, % (при 22 °С)	Твердость по Бринеллю, НВ (при 22 °С)
119/119	7,30	86	0,147	34	11,9	83	5

Для обеспечения универсальности технологической оснасти и возможности быстрого перехода с одного диаметра готовой проволоки на другой, нами было спроектировано устройство для прямой экструзии, представленное на рис. 1. В качестве матрицы используются монолитные волокна требуемого диаметра промышленного изготовления, что обеспечивает высокую износостойкость и низкую себестоимость расходного инструмента. Внутренний диаметр контейнера составляет 21,8 мм.

Для проверки предположения о возможности экструдирования проволочного припоя диаметром до 2,0 мм в программе QForm был поставлен расчетный эксперимент, в ходе которого была исследована не только возможность холодной пластической деформации сплава с коэффициентом вытяжки $\mu=118,8$, но и температурно-скоростные параметры процесса [8]. При моделировании, ввиду отсутствия в стандартной библиотеке материалов QForm свойств сплава ПОИп-52, они были внесены вручную согласно таблице 2. Расчетный эксперимент показал, что процесс прямой холодной экструзии проволоки возможен и является перспективным для освоения в мелкосерийном ресурсосберегающем производстве.

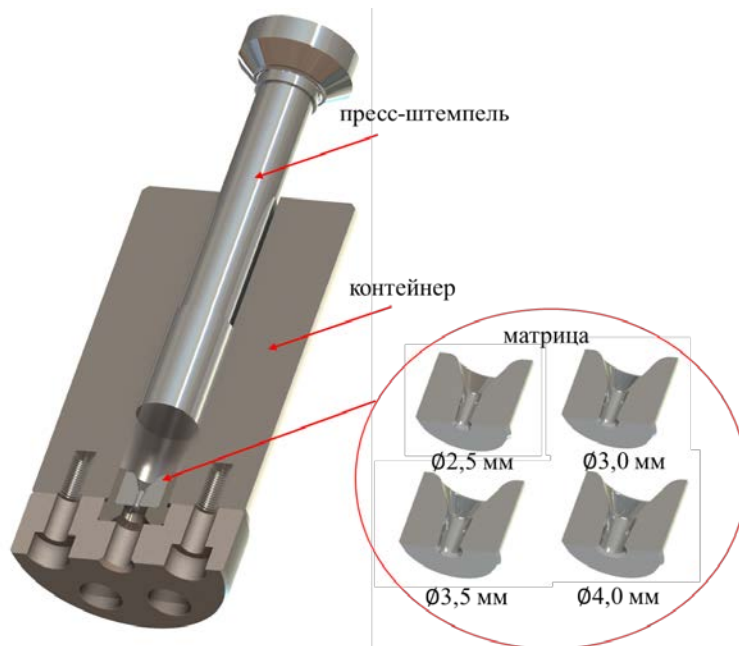


Рис. 1 – 3D модель технологической оснастки для прямой экструзии проволоки

Моделирование температурно-скоростных параметров циклического процесса прессования показало, что, разогрев сплава на выходе из волоки не превышает $76\text{ }^{\circ}\text{C}$ при скорости экструзии (истечения) $356,4\text{ мм/с}$ [8]. Изменение температуры волоки в процессе экструзии показано на рис. 2.

Для анализа энергосиловых и деформационных параметров процесса экструзии проволоки нами была разработана математическая модель [11]. Проверка адекватности математической модели показала сходимость расчетных и экспериментальных результатов на уровне 90 %, т.е. ошибка не превышала 10%, что позволяет ее использовать для проведения аналитических исследований. Результаты моделирования параметров экструзии проволоки $\varnothing 2,0$; $2,5$; $3,0$; $3,5$ и $4,0$ мм представлены в табл. 3.

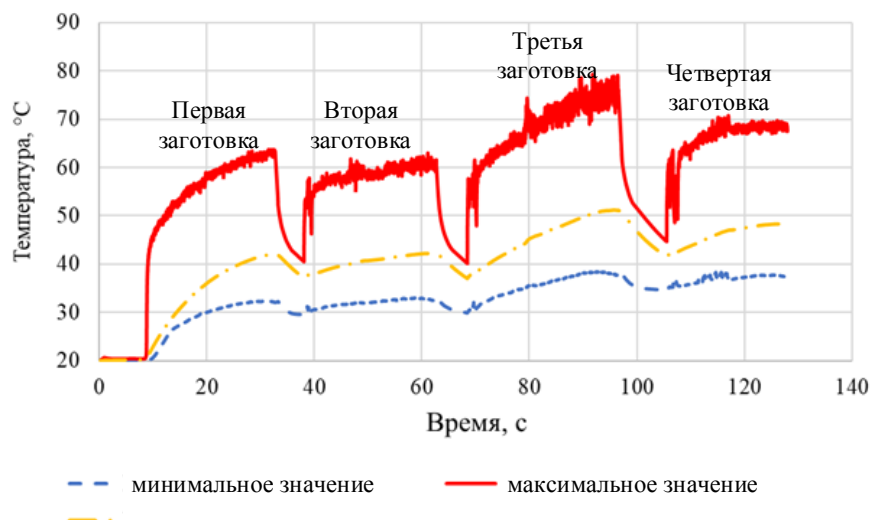


Рис. 2 – Результаты моделирования изменения температуры матрицы в процессе экструзии проволоки $\varnothing 2,0$ мм со скоростью истечения 356,4 мм/с

Таблица 3

Результаты расчета по математической модели энергосиловых параметров экструзии проволоки

Параметр	Размерность	Величина				
Исходные данные						
Диаметр готовой проволоки, $D_{\text{вых}}$	мм	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Диаметр заготовки (прутка), $D_{\text{вх}}$	мм	20				
Длина заготовки, L	мм	120				
Диаметр контейнера, $D_{\text{кон}}$	мм	21,8				
Скорость прессования, $V_{\text{пр}}$	мм/с	3				
Сопротивление деформации заготовки, σ	МПа	10,5				
Полуугол матрицы, α	град.	18				
Длина калибрующего пояса, $L_{\text{кп}}$	мм	5				
Коэффициент трения, f	-	0,5				
Результаты расчета						
Коэффициент вытяжки, μ	-	118,8	76,0	53	39	30
Скорость истечения, $V_{\text{ист}}$	мм/с	356	228	158	116	89
Усилие в момент начала прессования, $F_{\text{н}}$	кН	105	101	98	95	93
Усилие в момент завершения прессования, $F_{\text{к}}$	кН	72	68	65	62	60

В условиях лаборатории кафедры «Процессы и машины обработки металлов давлением» с использованием гидравлического прессы Д2430 были проведены экспериментальные исследования и отработано полупромышленное производство проволочного припоя $\varnothing 2,0$ мм из сплава ПОИИ-52.

Отлитую в лабораторных условиях заготовку $\varnothing 20,0$ мм прессовали в проволоку $\varnothing 2,0$ мм. В процессе изготовления проволоки контролировали температуру и энергосиловые параметры. Исследования трения в процессе прессования, показали перспективность применения смазочных материалов. В ходе экспериментальных и аналитических исследований установлено [12], что применение смазочных материалов, а именно графитовой (графит – С) и молибденовой (дисульфид молибдена – MoS₂) смазки, позволяет снизить коэффициент трения более чем в 10 раз. Результаты экспериментальных замеров показали высокую сходимость с результатами компьютерного и математического моделирования.

Микроструктурный анализ готовой проволоки показал (рис. 3), что сплав относится к неупрочняемым пластической деформацией при комнатной температуре сплавам. В структуре как до, так и после деформации (рис. 3) наблюдаем эвтектическую смесь двух фаз, а именно β и γ .

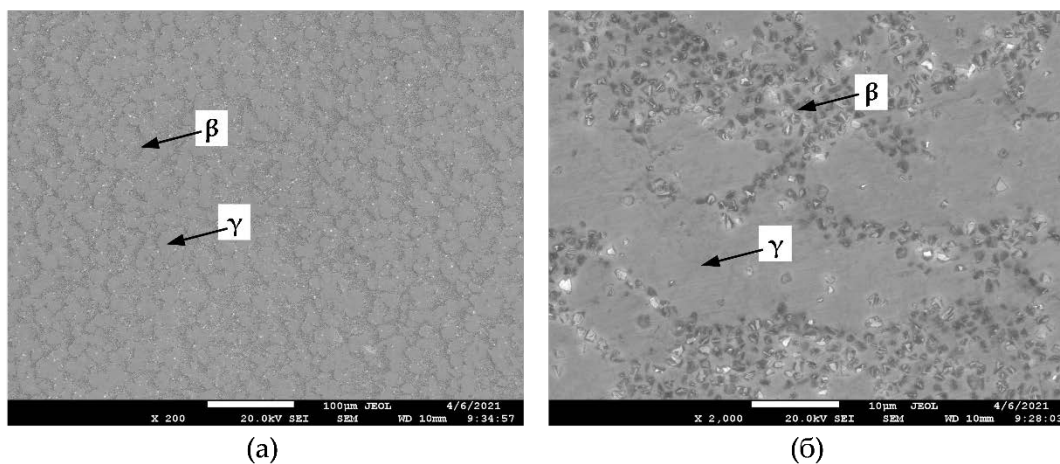


Рис. 3 – Микроструктура ПОИн-52 после экструзии:
(а) при 200-кратном увеличении; (б) при 2000 кратном увеличении

Энергодисперсионное рентгеноспектральное картирование (ЭДС) сплава показало (рис. 4), что γ – фаза представляет собой твердый раствор In в Sn, а β – твердый раствор Sn в In. Припой, полученный методом прямой экструзии, имеет равномерное распределение структурных фаз. Испытания

на растяжение показали, что полученная проволока имеет предел прочности при растяжении 11 МПа. Полученные нами значения согласуются с данными, приведенными в табл. 2.

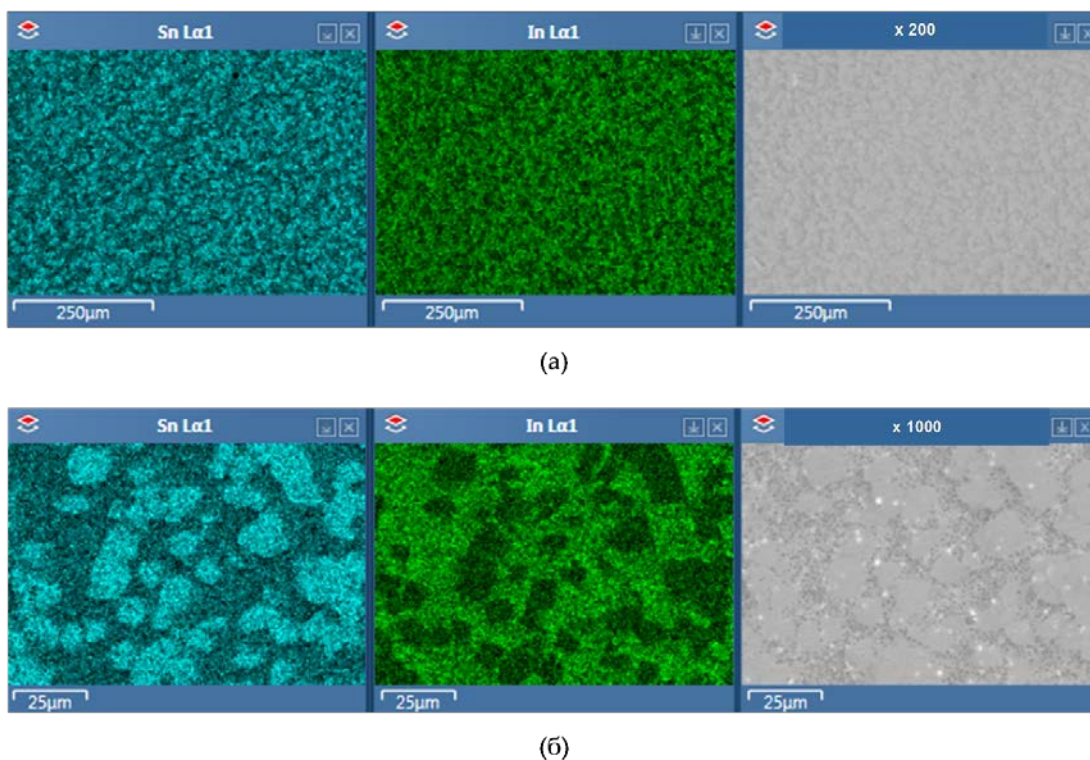


Рис. 4 – Энергодисперсионное рентгеноспектральное (ЭДС) картирование сплава ПОИн-52: (а) при 200-кратном увеличении; (б) при 1000 кратном увеличении

Вывод

Опытная партия проволоки $\varnothing 2,0$ мм, изготовленная в количестве 50 кг для АО «Челябинский цинковый завод» позволила констатировать, что технология производства проволочного припоя является ресурсосберегающей, поскольку позволяет изготавливать широкий сортамент готовой продукции с минимальными вложениями в оборудование и технологическую оснастку. Эффективность процесса очень высокая, за одну операцию осуществляется деформация с коэффициентом вытяжки более 100. Стабильность процесса и качество готовой продукции отвечает требованиям ТУ 48-0220-40-90 «Сплавы и припои на основе олова, свинца и

индия для полупроводниковой техники». Продукция может выпускаться мелкосерийно, по индивидуальным требованиям заказчика, и попадает под терминологию импортозамещения, поскольку в настоящее время основным поставщиком припоя на рынке России является Китай.

Список литературы

1. Возможности применения бессвинцовой пайки в технике поверхностного монтажа / Тимошенко С.П., Заводян А.В., Серёгин А.В. // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. 2007. № 3. С. 80–84.
2. Gain, A.K.; Zhang, L.; Chan, Y. Microstructure, elastic modulus and shear strength of alumina (Al₂O₃) nanoparticles-doped tin–silver–copper (Sn–Ag–Cu) solders on copper (Cu) and gold/nickel (Au/Ni)-plated Cu substrates. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015, 26, 7039–7048.
3. Gnecco, F.; Ricci, E.; Amore, S.; Giuranno, D.; Borzone, G.; Zanicchi, G.; Novakovic, R. Wetting behaviour and reactivity of lead-free Au–In–Sn and Bi–In–Sn alloys on copper substrates. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2007, 27, 409–416.
4. Gain, A.K.; Zhang, L.; Quadir, M.Z. Thermal aging effects on microstructures and mechanical properties of an environmentally friendly eutectic tin-copper solder alloy. *Mater. Des.* 2016, 110, 275–283.
5. Gain, A.K.; Zhang, L. Microstructure, thermal analysis and damping properties of Ag and Ni nano-particles doped Sn–8Zn–3Bi solder on OSP–Cu substrate. *J. Alloys Compd.* 2014, 617, 779–786.
6. Gain, A.K.; Zhang, L. Growth mechanism of intermetallic compound and mechanical properties of nickel (Ni) nanoparticle doped low melting temperature tin–bismuth (Sn–Bi) solder. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016, 27, 781–794.
7. Наумов, А. В. Обзор мирового рынка индия (Экономика индия) / А. В. Наумов // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2005. №. 4. С. 12–17.

8. Компьютерное моделирование температурных режимов при полунепрерывном прямом прессовании легкоплавких материалов / Л.В. Радионова, С.Р. Фаизов, Д.В. Громов, И.Н. Елдаков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2020. Т. 20, № 4. С. 30–38. DOI: 10.14529/met200404.

9. Математическое моделирование энергосиловых параметров прямого прессования легкоплавких материалов / Л.В. Радионова, С.Р. Фаизов, В.Д. Лезин, А.Е. Сарафанов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2020. Т. 20, № 2. С. 71–79. DOI: 10.14529/met200207.

10. Faizov S. On the direct extrusion of solder wire from 52In-48Sn alloy / S. Faizov, A. Sarafanov, I. Erdakov, D. Gromov, A. Svistun; L. Glebov, V. Bykov, A. Bryk, L. Radionova // Machines. 2021. № 9 (5). 93.

11. Radionova, L.V. Mathematical Modelling of Low Temperature Solder Direct Extrusion / L.V. Radionova, S.R. Faizov, A.E. Sarafanov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. 969 (1). 012107

12. Определение показателя трения в процессе прямого прессования проволочного и пруткового припоя ПОИ_n-52 / Л.В. Радионова, С.Р. Фаизов, Д.В. Громов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2021. Т. 21, № 3. С. 56–66. DOI: 10.14529/met210307.

УДК 620.186

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ,
СОЧЕТАЮЩИХ СДВИГОВУЮ И РОТАЦИОННУЮ
КОМПОНЕНТЫ ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ
В КРУПНОГАБАРИТНЫХ ЗАГОТОВКАХ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ
СПЛАВОВ**

Ф.З. Утяшев¹, д.т.н.; Р.Ю. Сухоруков², к.т.н.;

Л.В. Гаврилина²

**INVESTIGATION OF COMBINED METHODS INCLUDING
SHEAR AND ROTATIONAL DEFORMATION COMPONENTS
FOR THE FORMATION OF AN ULTRAFINE-GRAINED STRUCTURE
IN LARGE-SIZE WORKPIECES FROM SUPERALLOYS**

F.Z. Utyashev¹, Doctor of Technical Sciences;

R.Yu. Sukhorukov²; Ph.D.; L.V. Gavrilina²

labutps@yandex.ru

¹*Институт проблем сверхпластичности металлов*

Российской академии наук (ИПСМ РАН)

¹*Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences*

²*Институт машиноведения им. А.А. Благонравова*

Российской академии наук (ИМАШ РАН)

²*Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences*

Аннотация

В данной статье обоснована возможность применения более экономичного процесса – интенсивной пластической деформации (ИПД) суперсплавов методом кручения с одноосным сжатием или растяжением в изотермических условиях воздушной среды. Показано, что в этом случае существенно снижается критически важная нагрузка на инструмент и обеспечивается однопереходный процесс накопления деформации, необходимой для однородного измельчения зерен в материале крупногабаритных изделий из суперсплавов.

Ключевые слова:

сверхпластичность, осадка с кручением, суперсплавы, зернограничное проскальзывание, комбинированная деформация, границы деформационного происхождения

Abstract:

This article substantiates the possibility of using a more economical process – intensive plastic deformation (IPD) of superalloys by the method of torsion with uniaxial compression or tension in isothermal air conditions. It is shown that in this case the critical load on the tool is significantly reduced and a one-pass process of deformation accumulation is provided, which is necessary for uniform grinding of grains in the material of large-sized superalloy products.

Keywords:

superplasticity, torsional settlement, superalloys, grain boundary slip, combined deformation, boundaries of deformation origin

Реферат

Целью данной статьи является исследование комбинированной деформации кручения с осевой деформацией осадкой или растяжением, обеспечивающих подготовку УМЗ структуры в жаропрочных сплавах.

Основное внимание при этом уделено определению рациональных вкладов осевой и ротационной составляющих, а также энергосиловых параметров, обеспечивающих формирование УМЗ структуры в жаропрочных сплавах за одну операцию. Технологически целесообразно уменьшить вклад сдвиговой составляющей и увеличить вклад ротационной составляющей деформации. Это позволяет уменьшить исходную высоту заготовки и штампа, обеспечить однородность температурного поля в его закрытой полости и соответственно в объеме заготовки. В таком случае можно деформировать заготовку без применения теплозащитного контейнера и осуществлять процесс за одну операцию. Существенно значение при этом имеет рациональное распределение вкладов между осевой и ротационной компонентами деформаций.

Деформированное состояние материала при комбинированной деформации

Пусть цилиндрический образец (рис. 1) с исходным радиусом r_0 и длиной L_0 равномерно растягивается (или осаживается) при постоянной температуре со скоростью v и одновременно подвергается кручению с угловой скоростью.



Рис. 1 – Схема кручения диска под давлением: а) в открытых бойках; б) в закрытых бойках; 1, 3 – бойки, 2 – диск

Компоненты вектора скорости и материальной точки в цилиндрической системе координат (r, φ, z) соответствующие граничным условиям и несжимаемости имеют вид:

$$u_r = -rv/2L, \varphi = \omega zr/L, u_z = zv/L, \quad (1)$$

Тензор скорости деформации в соответствие с известными формулами запишем в виде:

$$\{\xi_{ij}\} = \begin{pmatrix} -v/2L & 0 & 0 \\ 0 & -v/2L & r\omega/2L \\ 0 & r\omega/2L & v/L \end{pmatrix}, \quad (2)$$

Интенсивность скорости деформации ξ_e , определится выражением:

$$\xi_e = \sqrt{\frac{2}{3} \xi_{ij} \xi_{ij}} = \frac{1}{L} = \sqrt{v^2 + \frac{r^2 \omega^2}{3}}, \quad (3)$$

Интегрирование ξ_e по времени деформации, как показано в [1, 2, 8], приводит к громоздкой зависимости от осевой и ротационной компонент деформации. Для анализа деформированного состояния материала и определения степени, необходимой для измельчения зерен, целесообразно построить траекторию деформирования. Для этого введем плоскую систему координат: с абсциссой e_1 , показывающую степень осевой деформации, с ординатой e_2 – показывающей степень ротационной деформации. Принимая во внимание, что линейная скорость движения активного инструмента $v=dL/dt$, а вращения $\omega= d\varphi/dt$, из формулы (3) получим $(de)^2 = (de_1)^2 + (de_2)^2$, где $de_1=d(L/L_0)$, $de_2= r d\varphi/L\sqrt{3}$. Введем далее вектор деформации $e = e_1\mathbf{i} + e_2\mathbf{j}$, где $e_1= \ln(L/L_0)$, $e_2= \int(r/L\sqrt{3}) d\varphi$. Кривая перемещения конца вектора e в плоскости (e_1, e_2) определит траекторию деформации. На рис.2 приведены варианты траекторий, полученные при различных соотношениях $e_2/e_1 = k$. Видно, что при $k \geq 2$ даже после небольшой осадки $e_1 \geq 0,2 \div 0,25$ ротационная составляющая достигает значения $e_2 \geq 0,7-0,8$, что достаточно для измельчения зерен в результате динамической рекристаллизации (ДР) [1–3].

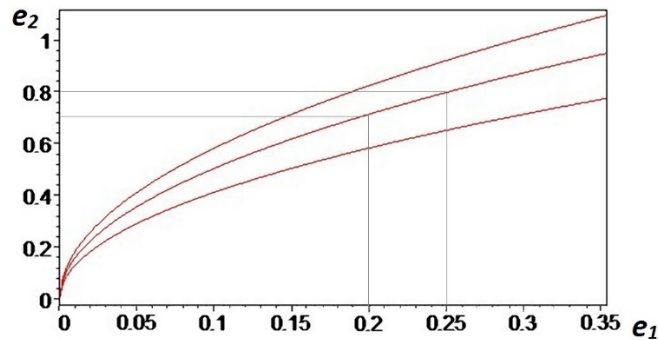


Рис. 2 – Траектории деформации: нижняя кривая при $k=1$, средняя при $k=2$, верхняя при $k=3$

Напряженное состояние и осевая сила при комбинированной деформации.

Интенсивность напряжений можно определить, используя допустимую для умеренных деформаций гипотезу о пропорциональности девиаторов скоростей деформации и напряжений S_{ij} . В соответствие с этой гипотезой девиатор напряжений имеет вид аналогичный девиатору скоростей [1, 8]:

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} S_{rr} & 0 & 0 \\ 0 & S_{\varphi\varphi} & S_{\varphi z} \\ 0 & S_{z\varphi} & S_{zz} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

Между компонентами напряжений имеют место такие же соотношения, как и между компонентами девиатора скоростей, т.е. $S_{rr}=S_{\varphi\varphi}=-\frac{1}{2}S_{zz}$; а так как $S_{\varphi z}/S_{zz}=\xi_{\varphi z}/\xi_{zz}=(r\omega/2l)/(v/l)=r\omega/2v$, то $S_{\varphi z}=(r\omega/2v)S_{zz}$.

Отсюда интенсивность напряжений, представляющая собой модуль вектора скоростей, описывающий годограф траектории деформации, определяется выражением:

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{3}{2}S_{ij}S_{ij}} = \frac{3}{2}S_{zz}\sqrt{1 + \frac{r^2\omega^2}{3v^2}}, \quad (5)$$

Уравнения движения сплошной среды в цилиндрической системе координат для медленной изотермической деформации сводится к уравнениям равновесия:

$$\begin{aligned}d \sigma_{rr}/dz = 0 &\Rightarrow \sigma_{rr} = \sigma_{rr}(z); \\d \sigma_{\varphi z}/dz = 0 &\Rightarrow \sigma_{\varphi z}(r); \\d \sigma_{zz}/dz = 0 &\Rightarrow \sigma_{zz} = \sigma_{zz}(r).\end{aligned}\tag{6}$$

Компоненты тензора напряжений найдем, используя смешанные граничные условия, в которых заданы осевая и угловая скорости движения друг относительно друга торцов деформируемого цилиндра. Кроме того, принято силовое условие:

$$\sigma_{rr} \quad r=R = -p_0,$$

где p_0 – приложенное извне гидростатическое давление.

Отсюда получим: $\sigma_{rr} = \sigma_{\varphi\varphi} = -p_0$; $\sigma_{zz} = (3/2)S_{zz} - p_0$ и с учетом (6) получим:

$$\sigma_{zz} = \sigma_e / \sqrt{1 + r^2 \omega^2 / 3v^2} - p_0,\tag{7}$$

Тогда формула для величины осевого усилия:

$$P_z = \iint_S (\sigma_{zz} + p_0) dS = \iint_S \sigma_e / \sqrt{1 + r^2 \omega^2 / 3v^2} dS,\tag{8}$$

где область интегрирования по площади S – торцевой поверхности цилиндра.

Сопоставим осевую силу, необходимую для деформации образца, в случае её кручения по отношению к силе деформации в отсутствие кручения. Для этого необходимо знать реологическое определяющее соотношение (ОС), связывающее напряжение с деформацией. Установить ОС для суперсплавов при горячей деформации из-за изменения микроструктуры

трудоемкая задача. Для сравнительной оценки сил можно использовать упрощенные реологические соотношения. Одно для нелинейно-вязкой среды, другое для вязкопластичной среды, которые достаточно адекватно позволяют описывать деформационное поведение крупнозернистого материала на начальной стадии горячей деформации и мелкозернистого материала на завершающей стадии [1,8]. Первое ОС имеет вид: $\sigma = K\xi^m$, где $K = \text{const}$, ξ – скорость деформации, $m = d(\log\sigma)/d(\log\xi)$ – коэффициент скоростной чувствительности, характеризующий вязкость материала. Второе ОС: $\sigma = \sigma_0 + A\xi$, где $A = 3\mu$, μ – вязкость материала. Подставляя эти соотношения ОС в (9) соответственно получим относительные значения осевой силы $\dot{P} = P_k/P_0$ для первого ОС (10), и второго ОС (11), в которых в числителе указана осевая сила с учетом кручения, а в знаменателе без учета кручения.

$$\frac{P_k}{P_0} = \frac{3(1+e)}{\theta^2} \frac{2}{m+1} \left\{ \left[1 + \frac{\theta^2}{3(1+e)} \right]^{\frac{m+1}{2}} - 1 \right\}, \quad (9)$$

$$\frac{P_k}{P_0} = \frac{Av + \sigma_0 L_0 (1+e) \frac{6(1+e)}{\theta^2} \left[\sqrt{1 + \frac{\theta^2}{3(1+e)}} - 1 \right]}{Av + \sigma_0 L_0 (1+e)}, \quad (10)$$

В графическом виде эти зависимости представлены на рис. 3. Не останавливаясь на анализе детальных отличий в графиках, обусловленных вариациями коэффициентов, влияющих на ОС, отметим следующее. В целом, полученные результаты показывают эффект снижения осевого усилия деформации образца, составляющий 1,2÷2,5 раза в случае пластического кручения образца в сравнении с деформацией без кручения.

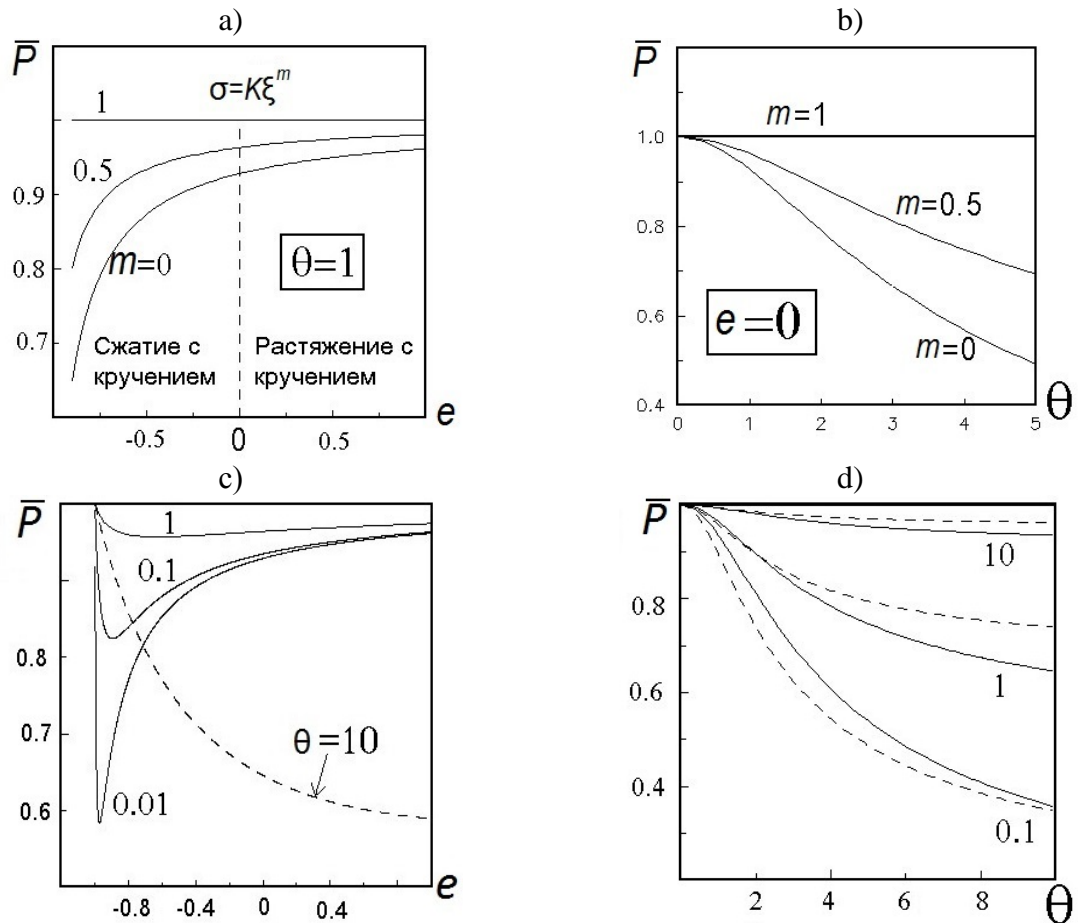


Рис. 3 – Относительная осевая сила для нелинейно-вязкого материала в зависимости от параметров $e = v_0 t / L_0$ при $\theta = 1$ (a) и $\theta = r_0 \sigma_0 / v_0$, при $e = 0$ (b); вычислено при разных значениях параметра скоростной чувствительности m (указано цифрами у кривых); для вязко-пластичной среды: (c) – зависимость относительной осевой силы от параметра $e = v_0 t / L_0$ при $\theta = 1$ и различных значениях $k = A v / \sigma_0 L_0$ (указаны цифрами у кривых); пунктиром показана кривая, вычисленная при $\theta = 10$ и $k = 1$; (d) – зависимости относительной осевой силы от величины параметра $\theta = r_0 \sigma_0 / v_0$; при $e = 0$ (сплошные линии) и $e = -0,5$ (пунктирные линии) и различных значениях $k = A v / \sigma_0 L_0$ (указаны цифрами у кривых)

В работе показаны общие закономерности, характерные как для кручения цилиндрического образца с растяжением, так и со сжатием. Выполненные расчеты показали значительное снижение осевого усилия при осадке с кручением в сравнении с осадкой без кручения, что согласуется с экспериментальными данными, опубликованными профессорами Ганаго О.А. и Смирновым О.М. [3].

Результаты экспериментальных исследований

Экспериментальную проверку процесса комбинированной деформации выполнили на примере жаропрочного сплава ВТ9 (рис. 4). Из горячекованного сплава, имевшего крупнозернистую пластинчатую структуру, изготовили образец диаметром 100 мм, длиной 700 мм по форме подобной круглым образцам, используемым в тестах на растяжение. Рабочая часть у такого образца составляла 300 мм. Образец установили в печь экспериментального раскатного стана, позволяющего производить комбинированную деформацию, нагрели до 950°C и выполнили закручивание на 2160° (6 оборотов) со скоростью 0.6 об/мин и одновременно растяжение на 15 мм. После деформации образец охладили вместе с печью. Металлографические исследования показали, что в результате комбинированной деформации в сплаве формируется однородная глобулярная структура с размером зерен менее 10 мкм [1, 5, 7].



Рис. 4 – Образец из жаропрочного сплава ВТ9, подвергнутый растяжению с кручением на стане для раскатки дисков и его макротемплет с однородной ультрамелкозернистой структурой

Наряду с однородным измельчением зерен не менее важным эффектом комбинированной деформации стала снижения в два и более раз осевого усилия в случае с кручения образца по отношению к случаю деформации без кручения.

Обсуждение результатов

Рассмотрим причины снижения осевого усилия сначала на примере растяжения с кручением и без кручения, а затем на примере осадки с кручением и без него.

Носителями деформации сдвига в кристаллических материалах являются решеточные и зернограничные дислокации. Для генерации решеточных дислокаций необходимо напряжение выше критического, определяемого соотношением $\tau_c = Gb/\Delta$, где G – Модуль упругости, b – вектор Бюргера, Δ – длина источника дислокации, ограниченная размером зерна. Кроме того, необходимо создать напряжение большее, чем напряжения Пайерлса-Наббора, сопротивляющееся скольжению дислокации в кристаллической решетке $\tau_{П-Н}$. (напряжение «внутреннего трения»). Общее напряжение, необходимое для деформации определится суммой этих напряжений. В случае кручения с растяжением момент кручения равный $M = \tau_c \cdot V$, активизирует во всем объеме образца V множество источников дислокаций. В такой ситуации роль осевой силы заключается лишь в создании напряжения сдвига, ориентирующее кристаллографическое скольжение дислокаций в направлении, обеспечивающего удлинение образца. В случае отсутствия кручения роль осевой силы станет ответственной, как за производство дислокаций, так за их перемещение в направлении удлинение образца, т.е. большая по величине в сравнении со случаем растяжения с кручением. При осадке с кручением, а также при осадке без кручения кроме внутреннего трения на силу деформации влияет внешнее трение – трение на контактной поверхности образца с инструментом. Условие трения на контактной поверхности представим как векторную сумму напряжений в радиальном τ_r и окружном (тангенциальном) τ_t направлении, т. е. $\vec{\tau} = \vec{\tau}_r + \vec{\tau}_t$. Для пластического кручения образца необходимо, чтобы трение на контактной поверхности, превысило напряжение течения материала во всем его объеме. При этом важно, чтобы

это условие было обеспечено окружной активной составляющей трения, т. е. обеспечивала момент кручения образца равный $M = \tau_t \cdot F_t > M_t$, где F_t площадь элементов поверхности инструмента ориентированная нормально к направлению τ_t ; M_t – момент пластического кручения материала образца $M_t = \tau V$ где τ – напряжение течения материала, V – объем материала. Для выполнения этого условия целесообразно увеличить площадь F_t . Важно также ограничить деформацию образца в радиальном направлении на поверхности ее контакта с инструментом. В этой связи необходимо ограничить степень осадки образца значением 0,25–0,3, достаточным для образования границ деформационного происхождения (ГДП) и пассировать поверхность инструмента и торцов образца для предотвращения адгезионного схватывания.

Таким образом, механизм формирования УМЗ структуры в никелевых суперсплавах при деформации в режиме СПД связан с возникновением центров рекристаллизации (участков ГДП), которые приводят к образованию множества зародышей рекристаллизации и способствуют активизации ротационной компоненты деформации [4, 5, 6]. В результате прохождения рекристаллизации и измельчения зерен изменяется механизм сдвига: он становится зернограничным, требующим меньшее напряжение, чем внутризеренный кристаллографический сдвиг.

Выводы

Определено напряженное и деформированное состояние материала при комбинированной пластической деформации образцов кручением со сжатием или с растяжением. Установлен механизм значительного снижения радиальной составляющей силы и накопления необходимой степени деформации для формирования УМЗ структуры в образцах из суперсплавов. В практическом плане использование процесса кручения под давлением в режиме сверхпластичности позволит существенно упростить технологию,

оборудование и инструмент для изготовления ультрамелкозернистых полуфабрикатов из суперсплавов. В результате будет снижена сила деформации, развиваемая гидропрессом, что повысит стойкость штампового инструмента, существенно уменьшит размеры оборудования и инструмента, а также сократит количество операций (до одной) для получения УМЗ полуфабрикатов из суперсплавов.

Список литературы

1. Kaibyshev O.A., Utyashev F.Z. Superplasticity: Microstructural Refinement and Superplastic Roll Forming. Futurepast Arlington, Virginia USA, ISTC Science and Technology Series. Vol. 3, 2005.

2. Tan L., Li Y., Liu F., et al. Superplastic behavior of a powder metallurgy superalloy during isothermal compression // Journal of Materials Science & Technology, 2019, Vol. 35, № 11, P. 2591–2599. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.025>.

3. Смирнов О.М., Ершов А.Н., Кропотов В.А., и др. Влияние комбинированного нагружения на параметры штамповки плоских дисков в состоянии сверхпластичности // Кузнечно-штамповое производство. 1997. № 1. С. 7–9.

4. Nagimov M.I., Mukhtarov S.K., Utyashev F.Z., et al. Constructive-technological features of a rotary drawing of geometrically complex hollow shafts for gas turbine engines // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. 2017. Vol. 46, № 6. P. 596–602.

5. Korznikova G., Kabirov R., Nazarov K., et al. Influence of constrained high-pressure torsion on microstructure and mechanical properties of an aluminum-based metal matrix composite // Journal of the minerals metals & materials society (JOM). 2020. Vol. 72, № 8. P. 2898–2911. DOI:10.1007/s11837-020-04152-1.

6. Kawasaki M., Han J.K., Jung S.H., et al. Mechanical bonding of aluminum hybrid alloy systems through high-pressure torsion // *Advanced engineering materials*. 2020. Vol. 22, № 1. P. 1900483. DOI:10.1002/adem.201900483.

7. Афонин В.Л., Гаврилина Л.В., Ибрагимов А.Р., и др.. Исследования и разработка инновационных технологических процессов и интеллектуальных систем управления для изготовления деталей газотурбинных двигателей (ГТД). /под ред. Сухорукова Р.Ю. Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН. 2019, 137 с.

8. Zhilyaev A.P., Pshenichnyuk A.I., Utyashev F.Z., et al. *Superplasticity and Grain Boundaries in Ultrafine-Grained Materials* 2nd ed. Duxford (UK): Woodhead Publishing; 2020.

УДК 621.791.763.1

УПРАВЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ Ti-Au ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ПОМОЩЬЮ КОНТАКТНОЙ ТОЧЕЧНОЙ СВАРКИ

С.Э. Буцыкин^{1,2}; В.А. Клименов², д.т.н.;

И.Л. Стрелкова², к.т.н.; М.С. Слободян³, к.т.н.

Sergey Butsykin^{1,2}; Vasiliy Klimenov², Doctor of Science;

Irina Strelkova², Candidate of Science;

Mikhail Slobodyan³, Candidate of Science

butsykin.s.e@gmail.com, klimenov@tpu.ru,

strelkova@tpu.ru, s.m.s@ngs.ru

¹*Научно-производственный центр «Полюс», Томск*

¹*Scientific & Industrial Centre «Polyus», Tomsk*

²*Томский политехнический университет, Томск*

²*Tomsk Polytechnic University, Tomsk*

³*Томский научный центр СО РАН, Томск*

³*Tomsk Scientific Center SB RAS, Tomsk*

Аннотация

Представлены результаты исследований влияния скорости охлаждения металла на формируемую микроструктуру и свойства сплавов Ti-Au. Модельные образцы синтезированы сплавлением пластин чистых металлов при пропускании через них униполярного импульса электрического тока (аналогично контактной точечной сварке). Варьируемым параметром являлась длительность снижения тока на завершающем этапе процесса.

Представлены данные микроскопических исследований образцов, распределения в них химических элементов и микротвердости. Увеличение длительности спада тока до 37 мс позволило сформировать сплав с наибольшей микротвердостью и равномерным распределением золота по всему объему.

Ключевые слова:

контактная точечная сварка, сплав Ti-Au, тепловложение, скорость охлаждения, микроструктура, микротвердость

Abstract

The presented research results are aimed at studying the influence of the metal cooling rate on the formed microstructure and, accordingly, the properties of Ti-Au alloys. Model samples have been synthesized by fusing plates of the pure metals by passing a unipolar electric current pulse through them (a process similar to resistance spot welding). The variable parameter has been the current pulse downslope durations at the final stage of the process.

Some data are reported on the formed microstructures, energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis, and microhardness tests. It is shown that an increase in the current pulse downslope duration up to 37 ms has enable to form an alloy with the highest microhardness level and a uniform distribution of gold throughout the metal volume.

Keywords:

resistance spot welding, alloy Ti-Au, heat input, cooling rate, microstructure, microhardness

Введение

Один из возможных способов повышения функциональных свойств титана – легирование золотом [1]. Сплавы Ti-Au обладают повышенной коррозионной стойкостью [2, 3] и твердостью [3, 4], их применение позволит

значительно повысить эксплуатационные характеристики изделий. Высокая биосовместимость обоих металлов также обуславливает их применяемость в медицинской отрасли [1].

Попытки синтезировать сплав титана с золотом были предприняты в ряде исследований [2–6] с помощью плавления в тигелях индукционным или дуговым способом нагрева в атмосфере инертных газов. Однако особенностью формирования сплава системы Ti-Au является существенное влияние параметров технологии изготовления на его свойства [5] и зависимость микроструктуры и фазового состава от химического состава и термического цикла [4]. Более того, термические циклы имеют большее влияние на размер зерен, чем соотношение титана и золота [1].

Контролировать тепловложение возможно с помощью контактной точечной сварки (КТС), при которой тепло выделяется в соответствии с законом Джоуля–Ленца [7] и напрямую зависит от величины пропускаемого электрического тока. Впервые синтезированный сплав Ti-Au с помощью КТС был исследован в работе Клименова [8]. Однако в полученном сплаве распределение золота по сечению литого ядра было недостаточно равномерным, а максимальные и минимальные значения приходились на периферию литого ядра, что связано с довольно короткой длительностью импульса тока, малой тепловой инерцией тонких деталей и высокой скоростью охлаждения [9, 10]. При этом золото не успевало полностью смешаться с расплавленным титаном вследствие гидродинамических процессов. В ряде работ показано, что подтверждением синтеза и образования соединений золота с титаном в условиях КТС могут служить повышенные значения твердости [8], зависящие от типа образующегося соединения [4–6].

Уменьшение скорости охлаждения при формировании сплава должно заметно увеличить время пребывания металла в жидком состоянии и обеспечить равномерное распределение золота по всему объему литого

ядра, а также привести к снижению остаточных деформаций [11] и снизить вероятность образования внутренних дефектов [7]. Управлять скоростью охлаждения во время КТС стало возможным с помощью современного источника питания, который представляет собой цифровой синтезатор униполярных импульсов тока и позволяет задавать любую форму импульса [12, 13].

Соответственно, цель настоящей работы – установление влияния различной скорости охлаждения на микроструктуру, микротвердость и распределение элементов сплава Ti-Au, полученного с помощью КТС.

Материалы и методы

Для синтеза сплава Ti-Au использовалась специальная сварочная установка, включающая в себя источник питания ИПТКМ-10 и модернизированный механизм сжатия от контактной машины МТТ-02. Источник питания представляет собой цифровой синтезатор униполярных импульсов тока с требуемыми алгоритмами независимо от сопротивления нагрузки. Между двумя пластинами из технического титана ВТ1-0 толщиной 0,3 мм укладывалась золотая фольга (99,99 %) толщиной 50 мкм (рис. 1 а). Непосредственно перед исследованиями образцы тщательно обезжиривались этиловым спиртом (C_2H_5OH). Собранный пакет помещался между электродами из сплава БрХЦР диаметром 4 мм и радиусом рабочей поверхности 15 мм. Затем прикладывалось усилие 300 Н и пропускался сварочный ток. Сплавы синтезировались в шести режимах (рис. 1 б), отличающихся длительностью спада основного сварочного импульса тока.

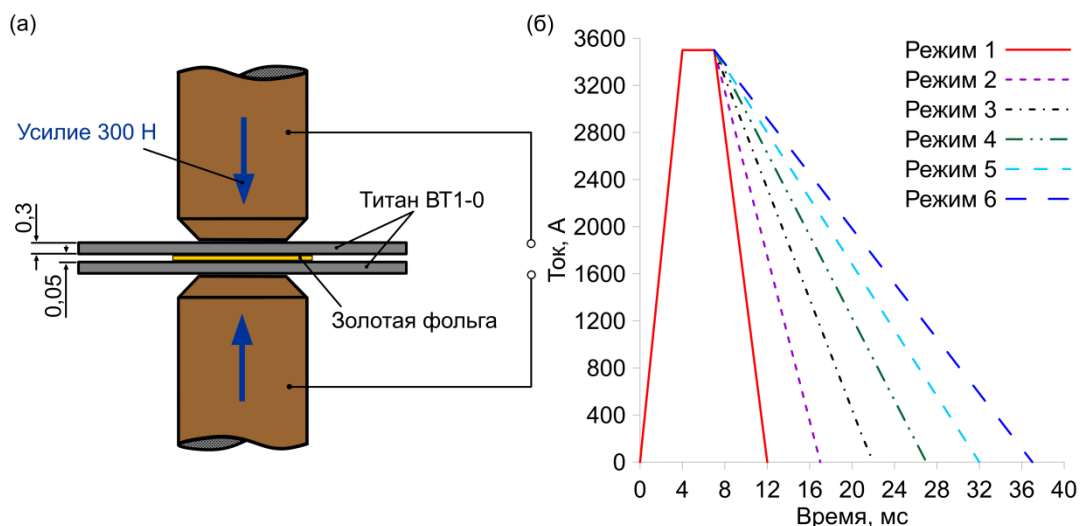


Рис. 1 – Условия проведения исследования: (а) – схема синтеза сплава Ti-Au; (б) – характеристики импульсов тока

Для проведения металлографических исследований литое ядро образцов было разрезано поперек. Затем поверхность поперечного сечения шлифовалась и полировалась шлифовальными шкурками и алмазными пастами, а также очищалась раствором ацетона с помощью ультразвукового очистителя. Для выявления микроструктуры сплава применялись два травителя: HF для золота, 70 % HCl и 30 % HNO₃ для титана. Распределение микротвердости определялось наноиндентированием модифицированной пирамидой Берковича при постоянной силе 250 мН с помощью установки Nano Indenter G200 в соответствии со стандартом ISO 14577 согласно схеме (рис. 2). Для расчета средних значений измерялась микротвердость по Виккерсу с нагрузкой 100 г.

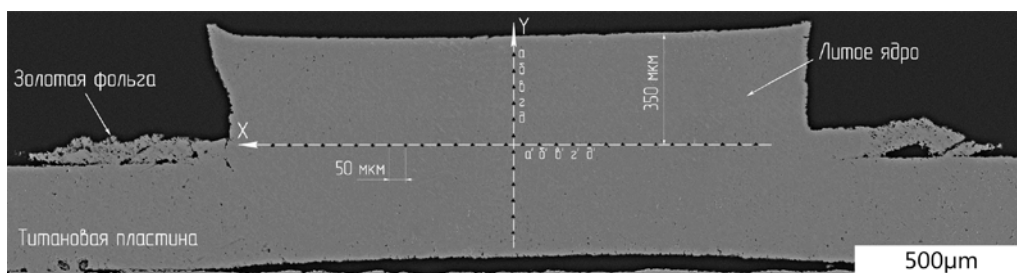


Рис. 2 – Схема наноиндентирования и энергодисперсионного анализа

Также в точках *a, б, в, г, д, а', б', в', г', д'* (рис. 2) с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D, оборудованного энергодисперсионным спектрометром, исследовалось распределение химических элементов. Микроструктура рассматривалась на оптическом микроскопе Axio Observer.A1m.

Данные о распределении химических элементов и значениях микротвердости были статистически обработаны с использованием программы Microsoft Excel.

Результаты и обсуждение

После отрыва одной титановой пластины (рис. 3) в трех режимах (2, 4 и 5) наблюдался выплеск металла вследствие неточного расположения фольги под электродами (в связи с ее малыми размерами), что привело к уменьшению площади фактического контакта металлических поверхностей, повышению контактного сопротивления и, соответственно, большему тепловложению.

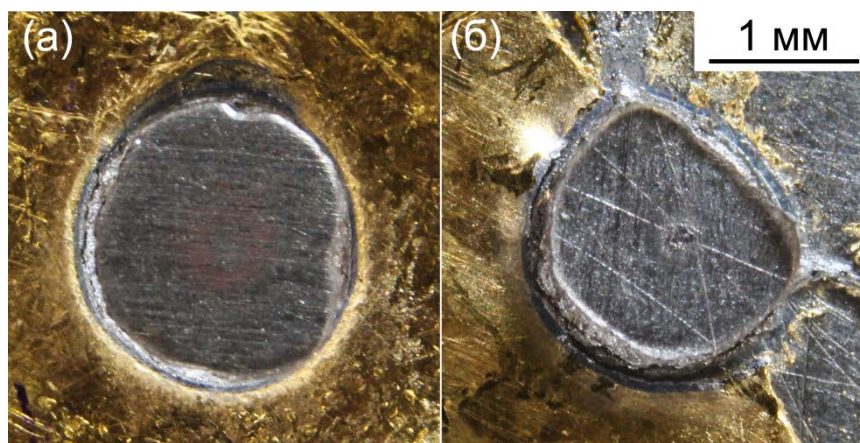


Рис. 3 – Общий вид сварных точек после отрыва титановой пластины:
(а) – режимы 1, 3 и 6; (б) – режимы 2, 4 и 5

Распределение микротвердости, полученное наноиндентированием, по осям *X* и *Y* (рис. 4) соответствовало данным микротвердости по Виккерсу. На некоторых кривых показаны доверительные интервалы, в остальных

режимах их уровень сопоставим. Наименьшие значения твердости наблюдались в сплавах, полученных в режимах 2, 4 и 5. Выплеск жидкого металла из зоны сплавления привел к неравновесному формированию сварочной ванны и дискретному распределению золота по всему объему, что подтверждается значительным разбросом данных микротвердости по горизонтальной оси относительно других режимов.

Наибольшее среднее значение микротвердости (около 5 ГПа) в зоне сплавления соответствует шестому режиму, причем разброс данных был минимальным и в сравнении с первым режимом снизился в 1,8 раза. Скорее всего, плавный спад импульса тока обусловил снижение скорости охлаждения литого ядра, а также увеличил время пребывания металла в жидком состоянии, в связи с чем, вследствие гидродинамических процессов, золото успело равномерно смешаться с расплавленным титаном по всему объему. Это предположение подтвердилось результатами распределения химических элементов, полученными с помощью энергодисперсионного анализа.

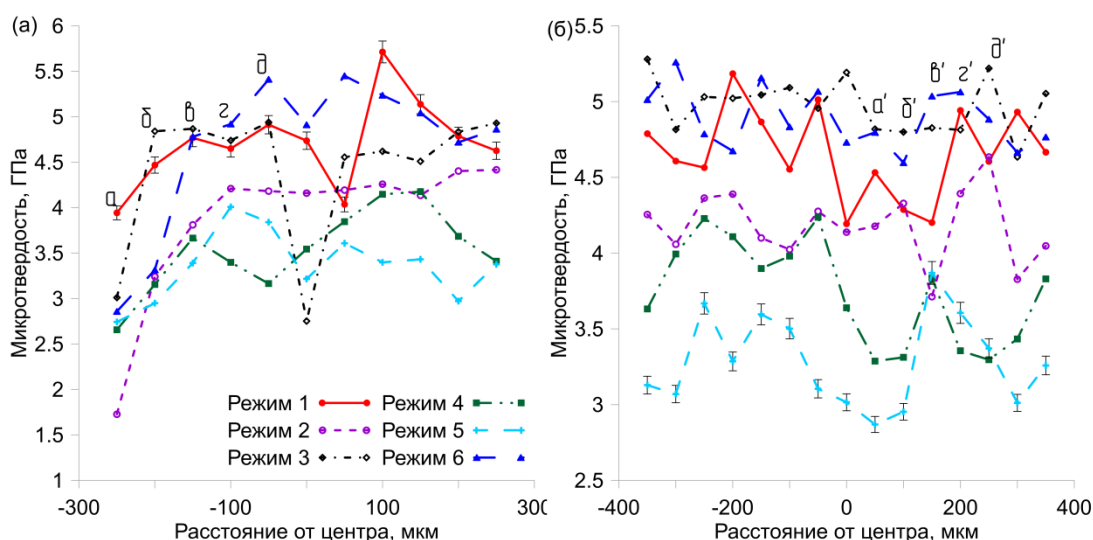


Рис. 4 – Распределение микротвердости по оси Y (а) и по оси X (б)

Результаты статистической обработки данных микротвердости и содержания золота в сплаве (рис. 5) позволили определить коэффициент

корреляции значений по всей выборке, который составил 0.8, что говорит о высокой прямой зависимости распределения золота в сплаве от его твердости.

Исходя из высоты литого ядра (около 500 мкм), с учетом полностью переплавленной золотой фольги толщиной 50 мкм, следует, что минимальная атомная масса золота в сплаве должна быть около 10 %. В сплаве, выполненном в первом режиме, она в среднем составляет 10 % (рис. 5а), однако варьируется в пределах 11.5...8.5 %. В то же время дисперсия значений в шестом режиме снизилась в 2.5 раза, а средний уровень уменьшился незначительно, что подтверждается распределением микротвердости и указывает на положительный эффект снижения скорости охлаждения при синтезе сплавов с помощью КТС.

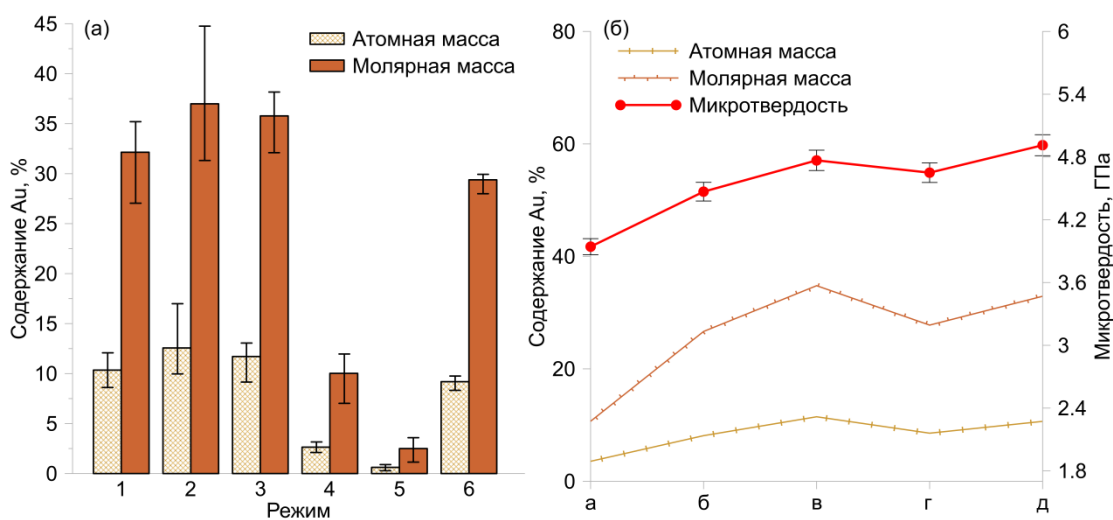


Рис. 5 – Распределение золота в сплавах: (а) – средние значения в зоне сплавления; (б) – значения микротвердости и содержания золота в первом режиме

Высота литого ядра во всех случаях составляла около 80–90 % от общей толщины соединяемых пластин (рис. 6), что характерно при КТС титановых сплавов из-за их высокого удельного сопротивления [14].

В синтезированных сплавах отсутствовали неоднородности, такие как несплавление, трещины, поры и т. д., однако были видны частицы нерасплавленного золота. Следует отметить довольно резкие границы между

литым ядром и основным металлом без ярко выраженной зоны термического влияния. Поскольку в сплаве не было обнаружено трещин или усадочных пустот, характерных при КТС многих металлов и сплавов, можно утверждать, что синтезированный сплав Ti-Au очень пластичен при заданной скорости охлаждения.

Формирование чередующихся слоев сплавления можно объяснить разной концентрацией сплавляемых элементов и недостаточной температурой в литом ядре. В слое с низким содержанием Au (темный слой) формируется литая структура видманштеттового типа, состоящая из твердого раствора α -Ti(Au). В слое, пересыщенном атомами Au, структура более однородная и состоит из ламелей игольчатого вида разной кристаллографической ориентации.



Рис. 6 – Микроструктура литого ядра, выполненного в первом режиме

Наконец, можно констатировать, что КТС может быть использована в качестве основы для дальнейшего развития методов управления микроструктурами и свойствами других синтезированных сплавов с помощью заданных термических циклов и реализована во многих отраслях промышленности. В этом случае химический состав синтезированных сплавов можно легко варьировать, изменяя соотношение толщин металлических пластин. Рассмотренная методика позволяет синтезировать

многокомпонентные сплавы путем сплавления пластин различного химического состава.

Выводы

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Скорость охлаждения оказывает влияние как на микротвердость, так и на распределение химических элементов в сплаве. В режиме с наибольшей длительностью снижения тока на завершающем этапе процесса и, соответственно, низкой скоростью охлаждения достигнуты равномерное распределение золота и максимальная микротвердость, а также высокая прямая корреляция между этими параметрами.

2. В сплаве Ti-Au формируется неравновесная литая структура, состоящая из двух фаз: твердого раствора α -Ti(Au) и интерметаллидов AuTi₃, причем участки интерметаллидных включений достаточно распределены по объему и немного возвышаются на поверхности, что подтверждает их повышенную твердость.

Список литературы

1. Leyens C., Peters M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. Weinheim: John Wiley, 2003. 532 p.

2. Corrosion behavior and microstructures of experimental Ti-Au alloys / M. Takahashi [et al.] // Dental materials journal. 2004. Vol. 23, No. 2. P. 109–116. DOI: 10.4012/dmj.23.109.

3. Effect of gold addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti alloys / Y. R. Lee [et al.] // Gold Bulletin. 2014. Vol. 47. No. 3. P. 153–160. DOI: 10.1007/s13404-014-0138-9.

4. Microstructure of hard biocompatible $Ti_{1-x}Au_x$ alloys / Y. Xin [et al.] // Materials Characterization. 2019. Vol. 149. P. 133–142. DOI: 10.1016/j.matchar.2019.01.013.
5. High hardness in the biocompatible intermetallic compound $\beta-Ti_3Au$ / E. Svanidze [et al.] // Science advances. 2016. Vol. 12, No. 7. P. e1600319. DOI: 10.1126/sciadv.1600319.
6. Mechanical properties, electrochemical behavior and biocompatibility of the Ti-based low-alloys containing a minor fraction of noble metals / V. Y. Zadorozhnyy [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 732. P. 915–921. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.231.
7. Орлов Б. Д., Чакалев А. А., Дмитриев Ю. В. Технология и оборудование контактной сварки. М: Машиностроение, 1986. 352 с.
8. Metallurgy of a Ti–Au alloy synthesized by controlled electric resistance fusion / V. Klimenov [et al.] // Intermetallics. 2020. Vol. 127. P. 106968. DOI: 10.1016/j.intermet.2020.106968.
9. Соколов Н. М. Микросварка в массовом производстве радиоламп. Саратов: Приволжское книжное изд-во, 1971. 176 с.
10. Моравский В. Э., Ворона Д. С. Технология и оборудование для точечной и рельефной конденсаторной сварки. Киев: Наук. думка, 1985. 272 с.
11. Effect of pulse scheme on the microstructural evolution, residual stress state and mechanical performance of resistance spot welded DP1000-GI steel / A. Chabok [et al.] // Science and Technology of Welding and Joining. 2018. Vol. 23, No. 8. P. 649–658. DOI: 10.1080/13621718.2018.1452875.
12. Formation of a joint in resistance spot microwelding / S. F. Gnyusov [et al.] // Welding International. 2005. Vol. 19, No. 9. P. 737–741. DOI: 10.1533/wint.2005.3510.
13. Akbolatov E. Z., Kiselev A. S., Slobodyan M. S. Prediction and stabilization of initial resistance between electrodes for small-scale resistance spot

welding // *Welding in the World*. 2019. Vol. 63, No. 2. P. 443–457. DOI: 10.1007/s40194-018-0671-x.

14. Structure of Ti-6Al-4V nanostructured titanium alloy joint obtained by resistance spot welding / V. A. Klimenov [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. 2016. Vol. 1698, No. 1. P. 030007. DOI: 10.1063/1.4937829.

УДК 669.017.15

**АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
НА СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА
ДЕФОРМИРОВАННОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО
СПЛАВА $Al_{0,3}CoCrFeNi$**

Д.Э. Сафарова¹; И.В. Иванов¹, к.т.н.

D.E. Safarova¹; I.V. Ivanov¹

safarova10ab@mail.ru, i.ivanov@corp.nstu.ru

¹ *Новосибирский государственный технический университет НГТУ,
Новосибирск*

Аннотация

В последнее время высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) привлекли внимание специалистов в различных областях благодаря своим уникальным свойствам. Большинство существующих исследований посвящены изучению влияния концентрации составных элементов на структуру и свойства ВЭС. Однако для практического применения важно также понимание особенностей структурных преобразований, протекающих в процессах пластической деформации и рекристаллизации.

Результаты данного исследования позволяют судить о механизмах деформации и термической стабильности высокоэнтропийных сплавов.

Ключевые слова:

высокоэнтропийные сплавы, пластическая деформация, термическая стабильность, термическая обработка

Abstract

The high-entropy alloys (HEAs) have attracted the attention of specialists in various fields due to their unique properties. Most of the existing studies are devoted to investigation of the influence of the concentration of constituent elements on the structure and properties of HEAs. However, for practical application, it is also important to understand the features of structural transformations occurring in the processes of plastic deformation and recrystallization.

The results of this study allow us to judge the mechanisms of deformation and thermal stability of high-entropy alloys.

Keywords:

high-entropy alloy, deformation, thermal stability, heat treatment

Реферат

Данная работа посвящена исследованию фазовой и структурной стабильности высокоэнтропийного сплава $Al_{0,3}CoCrFeNi$ после пластической деформации и отжига. Проведенный анализ литературных источников свидетельствует о том, что большинство исследований посвящены изучению влияния концентрации составляющих сплав элементов на его структуру и свойства. Однако для практического применения необходимо также понимание развития рекристаллизационных процессов.

В ходе данной работы был осуществлен анализ влияния параметров термической обработки на структуру, свойства и фазовый состав холоднодеформированного ВЭС $Al_{0,3}CoCrFeNi$. При проведении термической обработки варьировалась температура отжига деформированного материала. После деформации и термической обработки, полученные образцы исследовались с использованием методов дифракции синхротронного излучения (в режиме на просвет) и дифракции отраженных электронов.

Оценка изменения механических свойств проводилась путем анализа микротвердости образцов.

Введение

Развитие таких областей науки как физика твердого тела и металловедение привело к появлению систем сплавов, характеризующихся сложным элементным и фазовым составом. К одной из таких систем относятся относительно новый вид материалов – высокоэнтروпийные сплавы (ВЭС). ВЭС привлекли значительное внимание исследователей и стали одним из новых классов передовых функциональных материалов.

Большинство проведенных исследований высокоэнтропийных сплавов направлены на изучение влияния элементного состава на их структуру и свойства. Однако для практического применения необходимо также понимание особенностей развития процессов, протекающих при пластической деформации и рекристаллизации сплавов.

Как одна из модельных, система $Al_xCoCrFeNi$ хорошо изучена в научной литературе [1–6]. Большинство проведенных исследований данной системы направлено на изучение эволюции микроструктуры, изменения механических, магнитных и электрических свойств, а также стойкости к окислению сплавов различного элементного состава.

Известно, что высокоэнтропийные сплавы, в состав которых входят фазы с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой являются очень пластичными, однако обладают низкой прочностью. Увеличение содержания алюминия в системе сплавов $Al_xCoCrFeNi$ приводит к повышению прочности и снижению пластичности. Известно, что при высоком содержании алюминия в составе сплава преобладает упорядоченная фаза (B2) с примитивной кубической решеткой. Ожидается, что в данном случае, материал будет менее пластичным.

Пластическая деформация является одним из наиболее распространенных методов повышения прочности и твердости сплавов. В частности, она используется и для изменения механических свойств ВЭС системы $Al_xCoCrFeNi$ [3]. Однако в литературе представлено ограниченное число исследований, касающихся рекристаллизации данных сплавов после пластической деформации.

Цель данной работы заключалась в оценке влияния параметров термической обработки на стабильность структуры, свойств и фазового состава предварительно деформированного высокоэнтропийного сплава системы $Al_{0.3}CoCrFeNi$.

Материалы и методы исследования

Объектами исследований в данной работе являлись слитки высокоэнтропийного сплава $Al_{0.3}CoCrFeNi$, полученные методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере аргона. Выплавку материалов выполняли в печи Buehler ArcMelter AM. Полученные материалы подвергались пластической деформации по схеме холодной прокатки. Степень обжатия слитков составила 50 %. После деформации проводилась термическая обработка в диапазоне температур от 200 до 1000 °С с шагом 200 °С в течение 4 часов.

Элементный состав полученных материалов оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO50 XVP и энергодисперсионного детектора X-Act (Oxford Instruments). Эксперименты по дифракции обратно рассеянных электронов проводили на микроскопе Carl Zeiss Sigma 300, оснащенном детектором Oxford Instruments HKL Channel 5.

Эксперименты по рентгеноструктурному анализу проводили в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения на ускорителе ВЭПП-4 (г. Новосибирск, ИЯФ СО РАН, линия 5-А «Рентгеновская микроскопия и томография»).

Определение уровня микротвердости осуществлялось по методу восстановленного отпечатка на полуавтоматическом твердомере Wolpert Group 402MVD, при нагрузке 0,1 Н.

Результаты исследования структуры и свойств

В таблице 1 представлены результаты анализа элементного состава исследуемых сплавов. Согласно полученным результатам, отклонение состава не превышает 0,6 % (ат.) от номинального.

Таблица 1

Химический состав ВЭС $Al_{0,3}CoCrFeNi$

Содержание элемента, % (ат.)				
Al	Co	Cr	Fe	Ni
7,18	22,96	24,06	22,96	22,84

Результаты исследований структуры полученных материалов свидетельствуют о развитии рекристаллизационных процессов при термической обработке предварительно деформированных слитков (рисунок 1).

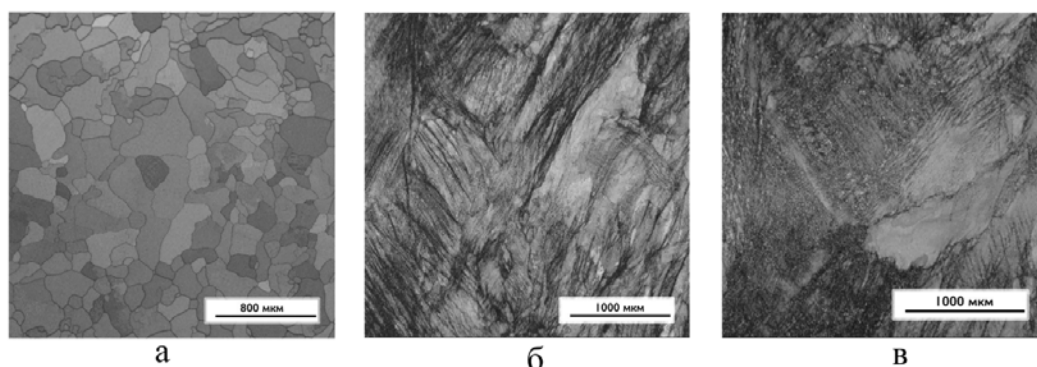


Рис. 1 – Микроструктура материалов после: а – литья, б – пластической деформации, в – термической обработки (800 °С). Результаты получены методом дифракции отраженных электронов

Наряду с изменениями в структуре также происходит изменение уровня микротвердости. Отжиг предварительно деформированных сплавов до температуры 600 °С приводит к приросту микротвердости с $422 \pm 12,06$ до $487 \pm 32,56$ HV (рисунок 2). Рост данного параметра может указывать на формирование новых упрочняющих фаз в процессе термической обработки. Эта гипотеза подтверждается результатами ряда исследовательских работ [4–6]. В процессе исследования фазового состава материалов было зафиксировано, что сплав $Al_{0,3}CoCrFeNi$ имеет однофазный состав вплоть до температуры отжига 600 °С. Дифракционные максимумы соответствующие упорядоченной B2 фазе ($Pt\bar{3}m$) были обнаружены на дифрактограммах после термической обработки при температурах 800 и 1000 °С (рисунок 3). Исходя из результатов, представленных в литературных источниках, данная фаза характеризуется высоким уровнем микротвердости [4–6].

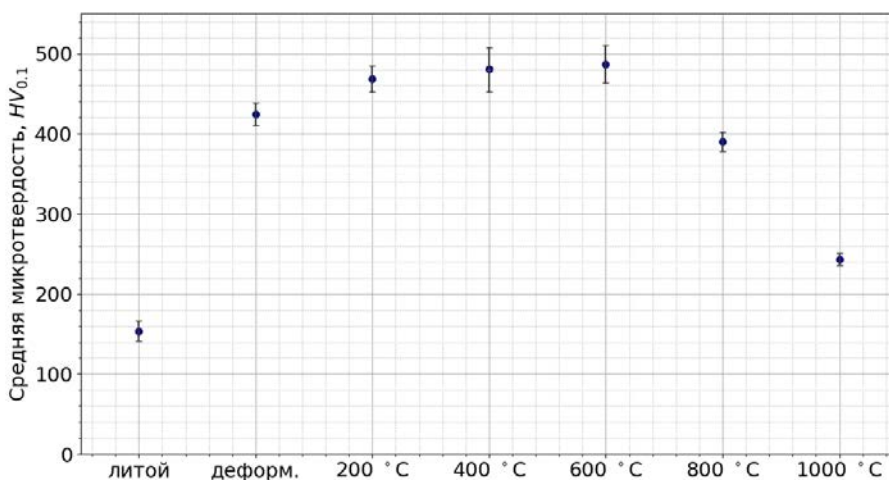


Рис. 2 – Микротвердость ВЭС $Al_{0,3}CoCrFeNi$

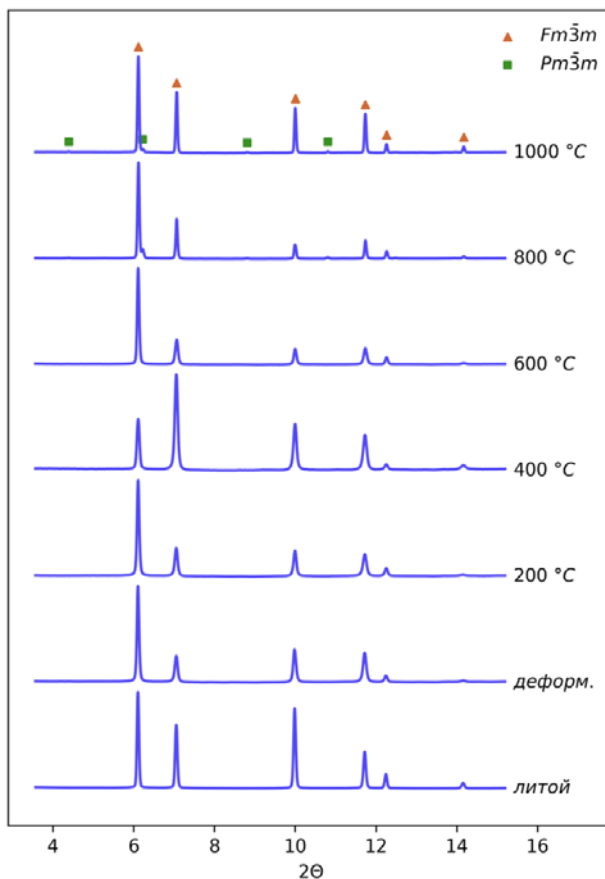


Рис. 3 – Дифрактограммы ВЭС $Al_{0.3}CoCrFeNi$ после различных видов обработки

Анализ кристаллографических ориентаций методом дифракции отраженных электронов выявил наличие большого числа двойников в образце, подвергнутом холодной пластической деформации. На рисунке 4 представлены карты распределения ориентировок структурных составляющих сплавов. Между областями, выделенными красным и синим цветами углы разориентировок составляют $55\text{--}65^\circ$. В связи с высокой стабильностью структуры, характерной для сплава $Al_{0.3}CoCrFeNi$, двойники деформации (построения выделенные синим) сохраняются вплоть до температуры $600\text{ }^\circ\text{C}$. В образце, отожжённом при $800\text{ }^\circ\text{C}$, двойников деформационного происхождения не обнаружено, однако его структура характеризуется наличием двойников отжига. Данные дефекты расположены

внутри полностью рекристаллизованных зерен и присутствуют также в структуре сплава, отожженном при температуре 1000 °С.

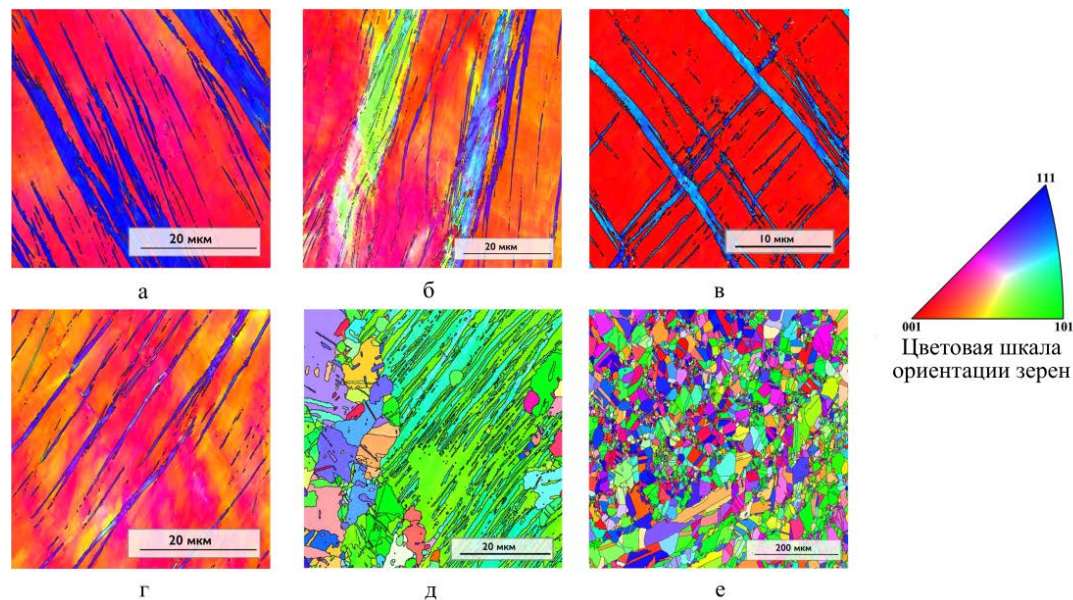


Рис. 4 – Карты распределения ориентировок сплавов: а – после деформации, б – после деформации и отжига (200 °С), в – после деформации и отжига (400 °С), г – после деформации и отжига (600 °С), д – после деформации и отжига (800 °С), е – после деформации и отжига (1000 °С)

Выводы

Процесс холодной пластической деформации высокоэнтропийного сплава $Al_{0.3}CoCrFeNi$ сопровождается образованием дефектов деформационного происхождения (двойники деформации). При термической обработке в диапазоне температур от 200 до 600 °С количество дефектов не уменьшается. Отжиг при температурах 800 и 1000 °С приводит к рекристаллизации и образованию двойников отжига.

Для образцов, термически обработанных при температурах от 200 до 600 °С характерно повышение микротвердости в сравнении с деформированным образцом. Отжиг при температурах 800 и 1000 °С сопровождается снижением уровня микротвердости. Данное снижение обусловлено рекристаллизацией деформированной структуры.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что данный сплав имеет однофазный состав вплоть до температуры обработки 600 °С. Дифракционные максимумы, соответствующие упорядоченной B2 структуре, зафиксированы при температуре отжига 800 °С.

Список литературы

1. Shun T. T., Du Y. C. Microstructure and tensile behaviors of FCC Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy / T. T. Shun, Y. C. Du. – Direct text. // Journal of Alloys and Compounds. 2009. № 1-2. P. 157–160.

2. Kao Y. F., Chen T. J., Chen S. K., Yeh J. W. Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys / Y. F. Kao, T. J. Chen, S. K. Chen, J. W. Yeh. – Direct text. // Journal of Alloys and Compounds. 2009. P. 57–64.

3. He J. Y., Liu W. H., Wang H., Wu Y., Liu X. J., Nieh T. G. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system. / J. Y. He, W. H. Liu, H. Wang, Y. Wu, X. J. Liu, T. G. Nieh. – Direct text. // Acta Materialia. 2014. P. 105–113.

4. Gao, M. C., Alman, D. E. Searching for Next Single-Phase High-Entropy Alloy Compositions / M. C. Gao, D. E. Alman. – Direct text. // Entropy. 2013. № 15(10). P. 4504–4519.

5. Wang, W. R., Wang, W. L., Yeh, J. W. Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures / W. R. Wang, W. L. Wang, J. W. Yeh. Direct text. // Journal of Alloys and Compounds. 2014. P. 143–152.

6. Tang, Q. H. et al. Hardening of an Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy via high-pressure torsion and thermal annealing / Q. H. Tang et al. – Direct text. // Materials letters. 2015. P. 126–129.

УДК 621.793

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ЗАЩИТЫ
И УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ
СОВРЕМЕННЫХ ГТД**

Д.А. Александров¹; С.А. Будиновский¹, д.т.н.;
О.Н. Доронин¹, к.т.н.; Д.В. Чесноков¹; Н.И. Артеменко¹

**ADVANCED TECHNOLOGIES OF SURFACE PROTECTION
AND HARDENING FOR PARTS OF MODERN
GAS TURBINE ENGINES**

D.A. Alexandrov¹; Doctor of Technical Sciences S.A. Budinovskiy¹;
Candidate of Technical Sciences O.N. Doronin¹; D.V. Chesnokov¹;
N.I. Artemenko¹

aldenviam@yandex.ru; bbssaa55@mail.ru; o-doronin@mail.ru;
chesnokovdv@viam.ru; artemenko_ni@viam.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

В статье описано применение перспективных технологий защиты и упрочнения поверхности для деталей современных ГТД. Приведены свойства эрозионностойкого и фреттингостойкого покрытий для защиты титановых лопаток компрессора ГТД, описаны возможности ионно-плазменного

оборудования по нанесению различных защитных покрытий на крупногабаритные детали ГТД. Приведены технологические возможности по разработке и нанесению теплозащитных ионно-плазменных и газотермических покрытий, износостойких газотермических покрытий нанесенных методом детонации.

Ключевые слова:

эрозионностойкое покрытие, фреттингостойкое покрытие, теплозащитное покрытие, износостойкое покрытие, лопатка компрессора, лопатка турбины, блиск, блинг, магнетронное осаждение

Annotation

The article describes the application of advanced surface protection and hardening technologies for parts of modern gas turbine engines. The properties of erosion-resistant and fretting-resistant coatings for the protection of titanium blades of the GTE compressor are given, the possibilities of ion-plasma equipment for applying various protective coatings to large-sized parts of the GTE are described. Technological possibilities for the development and application of heat-protective ion-plasma and gas-thermal coatings, wear-resistant gas-thermal coatings applied by detonation are presented.

Keywords:

erosion-resistant coating, fretting-resistant coating, heat-protective coating, wear-resistant coating, compressor blade, turbine blade, blisk, bling, magnetron sputtering

Реферат

Технико-экономические показатели эксплуатации современных авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) диктуют повышенные требования к обеспечению ресурса ответственных деталей горячего тракта (компрессора и турбины). Для повышения ресурса ответственных деталей

ГТД (рабочих лопаток) турбины и компрессора, выполненных из стали, титановых и жаропрочных никелевых сплавов, эффективно применяются различные защитные, теплозащитные и упрочняющие покрытия.

Исследованы свойства покрытий TiN/CrN и Ti+TiN, показано что покрытие TiN/CrN многократно повышает эрозионную стойкость лопаток компрессора, покрытие Ti+TiN повышает фреттингостойкость замковой части лопаток ГТД и имеет в 3 раза лучше показатель фреттинг-износа и более высокую температуру эксплуатации, чем серийное покрытие ВАП-2.

Данные многослойные покрытия, полученные с применением комплексной ионно-плазменной технологии на установке МАП-3 с асситированным осаждением, могут быть использованы для серийных и перспективных вертолетных ГТД, эксплуатирующихся в том числе в условиях запыленного воздуха.

Технология среднечастотного магнетронного плазмохимического осаждения (СМПО) теплозащитных покрытий с использованием установки УОКС-3 позволяет получать теплозащитные покрытия толщиной до 100 мкм с использованием мишеней на основе циркониевого сплава, легированных иттрием и другими редкоземельными металлами. Отличительными особенностями плазмохимического среднечастотного магнетронного осаждения керамики является относительная простота установки, существенно меньшие энергозатраты по сравнению с методом электронно-лучевого распыления, возможность наносить различные составы керамики даже в одном процессе.

Схема вакуумно-дугового процесса нанесения покрытий на перспективной установке МАП-Р на крупногабаритные детали турбин во встречных потоках металлической плазмы, позволяет в одном технологическом процессе наносить различные двухстадийные покрытия (типа СДП-1 + ВСДП-13) на сопловой аппарат серийного ГТД. Толщина

покрытия на открытых участках поверхности лежит в пределах 70–100 мкм, на экранированных 25–30 мкм.

Разработаны технологии нанесения теплозащитных покрытий на статорные детали горячего тракта газотурбинного двигателя методом атмосферного плазменного напыления на установке АМТ МР200 с рабочей температурой до 1350 °С, упрочняющих газотермических покрытий методом детонационного напыления с рабочей температурой до 700 °С.

Показана компетенция НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в области разработки целой линейки защитных покрытий и оборудования для его нанесения. Также НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ обладает собственным производством материалов для нанесения защитных, теплозащитных и упрочняющих покрытий (катоде и мишени для ионно-плазменных установок, металлопорошковые композиции для установок газотермического напыления покрытий).

Summary

Technical and economic indicators of the operation of modern aviation gas turbine engines (GTE) dictate increased requirements for ensuring the resource of critical parts of the hot tract (compressor and turbine). Various protective, heat-protective and strengthening coatings are effectively used to increase the service life of critical parts of the turbine and compressor turbine (blades) made of steel, titanium and heat-resistant nickel alloys.

The properties of TiN/CrN and Ti+TiN coatings were investigated, it was shown that TiN/CrN coating repeatedly increases the erosion resistance of compressor blades, Ti+TiN coating increases the fretting resistance of the lock part of the GTE blades and has a 3 times better fretting wear index and a higher operating temperature than the serial coating of VAP2.

These multilayer coatings obtained with the use of complex ion-plasma technology at the MAP-3 installation with associated deposition can be used for

serial and promising helicopter gas turbine engines operated, including in dusty air conditions.

The technology of medium-frequency magnetron plasma chemical sputtering of heat-protective coatings using the UOKS-3 installation allows to obtain heat-protective coatings up to 100 microns thick using targets based on zirconium alloy doped with yttrium and other rare earth metals. The distinctive features of plasma-chemical medium-frequency magnetron deposition of ceramics are the relative ease of installation, significantly lower energy consumption compared to the electron beam sputtering method, the ability to apply various ceramic compositions even in the same process.

The scheme of the vacuum-arc coating process at the prospective MAP-R installation on large-sized turbine parts in oncoming metal plasma flows allows applying various two-stage coatings (such as SDP-1 + VSDP-13) to the nozzle apparatus of a serial gas turbine engine in one technological process. The thickness of the coating on the exposed areas of the surface lies in the range of 70–100 microns, on the shielded 25–30 microns.

Technologies have been developed for applying heat-protective coatings to the stator parts of the hot path of a gas turbine engine by atmospheric plasma spraying on an AMT MP200 installation with an operating temperature of up to 1350 °C, reinforcing gas-thermal coatings by detonation spraying with an operating temperature of up to 700 °C.

The competence of the NRC «Kurchatov institute» – VIAM in the development of a whole line of protective coatings and equipment for its application is shown. Also, NRC «Kurchatov institute» – VIAM has its own production of materials for applying protective, heat-protective and strengthening coatings (cathodes and targets for ion-plasma installations, metal-powder compositions for gas-thermal coating installations).

Введение

Технико-экономические показатели эксплуатации современных авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) диктуют повышенные требования к обеспечению ресурса ответственных деталей горячего тракта (компрессора и турбины). Для повышения ресурса ответственных деталей ГТД (рабочих лопаток) турбины и компрессора, выполненных из стали, титановых и жаропрочных никелевых сплавов, эффективно применяются различные защитные, теплозащитные и упрочняющие покрытия. За последние годы в компрессоре ГТД произошли следующие изменения: переход от рабочих лопаток и дисков к цельносварным конструкциям – «блискам», появлению на вертолетных двигателях вместо длинных многоступенчатых компрессоров – одноступенчатых компактных моноколес «импеллеров». В турбине ГТД на малоразмерных двигателях также начали применяться моноколеса соплового аппарата. Данные тенденции, потребовали создания нового оборудования и технологий, позволяющие проводить нанесение защитных покрытий на крупногабаритные детали компрессора и турбины ГТД. НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ является центром компетенции в области создания технологий защиты и упрочнения поверхности ответственных деталей горячего тракта ГТД, в том числе уникальной полностью отечественной технологии нанесения ТЗП с использованием среднечастотного магнетронного распыления, газотермических покрытий и оборудования для нанесения ионно-плазменных покрытий.

Материалы и методы

Нанесение ионно-плазменных упрочняющих и теплозащитных покрытий осуществлялось на автоматизированных установках МАП-3, МАП-

P и УОКС-3 с компьютерным управлением технологического процесса. Использовались катоды сплавов на основе титана, хрома, мишени системы Zr-Y-PЗМ.

Газотермические покрытия наносились на установках АМТ и ССДС2000 с использованием различных металлопорошковых композиций.

Для оценки защитных свойств покрытий проводились испытания образцов с покрытиями на эрозионную стойкость, фреттинг-износ,

Оценка эрозионной стойкости ионно-плазменных покрытий осуществляется методом сравнительных испытаний на лабораторном стенде, согласно методике, разработанной ВИАМ. В качестве эрозионной среды используется речной кварцевый песок со средним размером частиц ~300–350 мкм и максимальным размером частиц -700 мкм.

Оценка фреттинг-износа проводилась по ASTM G 204-10: время испытаний – 105 циклов (128 мин.), температура – 450 °С, контртело – цилиндр из сплава ВТ8, пластина – из сплава ВТ8М-1, нагрузка – 10 Н, частота колебаний – 13 Гц, амплитуда колебаний – 100 мкм, покрытие нанесено на пластину.

Металлографические исследования полученных покрытий проводились на оптическом микроскопе с цифровой системой обработки изображения фирмы «Olimpus» при увеличениях до $\times 1000$.

Перспективные ионно-плазменные технологии для нанесения защитных, упрочняющих и теплозащитных покрытий для лопаток и других деталей компрессора и турбины ГТД

В области защиты деталей компрессора от эрозии и коррозии разработаны перспективные технологии нанесения целой линейки покрытий, реализованные на ионно-плазменной установке МАП-3 с автоматизированным управлением технологическим процессом и возможностью ассистированного осаждения покрытий:

– ионно-плазменные эрозионно-коррозионностойкое и фреттингостойкое покрытия для защиты стальных и титановых лопаток компрессора при температурах до 700 °С: TiN/CrN, Ti+TiN [1].



Рис. 1а – Ионно-плазменная установка МАП-3

Рис. 1б – Внешний вид ниппелей с покрытием типа Ti+TiN из стали ЭИ961 для обвязки вертолета



Рис. 1в – Внешний вид лопаток 1 ступени вертолетного двигателя с покрытиями TiN/CrN (перо) и Ti+TiN (замок лопатки)

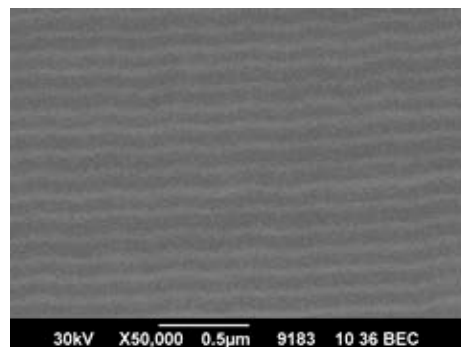


Рис. 1г – Микроструктура эрозионно-коррозионностойкого покрытия TiN/CrN, $\times 50000$

Проведены исследования зависимости эрозионной стойкости многослойного покрытия TiN/CrN, нанесенного с различной толщиной. В таблице 1 приведены результаты испытаний.

Таблица 1

Относительный эрозионный износ титанового сплава VT8M1 с покрытием TiN/CrN

№ образца	Толщина покрытия, мкм	Тип обработки поверхности	Отн. эрозионный износ/ эрозионная стойкость, раз	
			70 градусов	20 градусов
0	без покрытия	виброполировка	1	1
1	21	виброполировка	0,008/125 Прошел 3 цикла	0,016/62,5 Прошел 3 цикла
2	20	виброполировка	0,024/42 Прошел 3 цикла	0,016/62,5 Прошел 3 цикла
3	18	виброполировка	0,029/34,4 Выдержало 3 цикла	0,026/38 Выдержало 3 цикла
4	14	виброполировка	0,09/11 Прошел 3 цикла	0,08/12,5 Прошел 3 цикла
5	13	виброполировка	0,11/9,1 Сдв на 3 цикле	-*
6	12,5	виброполировка	0,41/2,4 Сдв на 3 цикле	-

* При неудачных результатах испытаний на лобовом угле испытания на касательном не проводились.

Установлено, что оптимальная толщина эрозионно-стойкого покрытия составляет от 18 до 14 мкм. Высокий уровень эрозионной стойкости (до 125 раз) обусловлен нанослойной структурой покрытия TiN/CrN, имеющей толщины нанослоев от 40 до 70 нм, что и обуславливает высокую твердость и эрозионную стойкость покрытия. Проведены испытания на эрозионную стойкость лопаток 1 ступени компрессора ГТД с покрытием TiN/CrN, фреттинг-износ образцов сплава VT8M-1 с многослойным покрытием Ti+TiN (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Относительный эрозионный износ образцов и лопаток компрессора из сплава ВТ8М1 с покрытием TiN/CrN

Основа + покрытие	Толщина покрытия, мкм	Отн. эрозионный износ/ эрозионная стойкость, раз	
		70 градусов	20 градусов
Лопатка 1 ступени из ВТ8М-1 без покрытия	-	1*	1
Лопатка 1 ступени из ВТ8М-1 с покрытием TiN/CrN	18	0,029/34,4 Выдержало 3 цикла	0,026/38 Выдержало 3 цикла
Образец Н03-212 из ВТ8М-1 без покрытия	-	1	1
Образец Н03-212 из ВТ8М-1 с покрытием TiN/CrN	18	0,02/50 Выдержало 3 цикла	0,04/25 Выдержало 3 цикла

* Относительный эрозионный износ основы без покрытия принимается за единицу

Таблица 3

Результаты испытаний на фреттинг-износ образцов из сплава ВТ8М-1 с покрытием Ti+TiN

Основа + покрытие	Линейный износ, мм	Среднее значение износа, мм
Образцы из ВТ8М-1 без покрытия	0,086	0,0605
	0,035	
Образцы из ВТ8М-1 с покрытием Ti+TiN	0,017	0,024
	0,021	
	0,023	
	0,025	
	0,036	
	0,077	
Образцы из ВТ8М-1 с покрытием ВАП-2	0,082	0,0795
	0,077	

Результаты испытаний на эрозионную стойкость покрытия TiN/CrN показали повышение эрозионной стойкости в 34–50 раз при угле атаки 70 градусов и в 25–38 раз при угле атаки 20 градусов.

Результаты испытаний фреттинг-износ покрытия Ti+TiN показывает, что его фреттингостойкость в 3,31 раз выше по сравнению с аналогом ВАП-2 [2]. Данные многослойные покрытия, полученные с применением комплексной ионно-плазменной технологии могут быть использованы для серийных и перспективных вертолетных ГТД, эксплуатирующихся в том числе в условиях запыленного воздуха.

Технология нанесения теплозащитных керамических покрытий (ТЗП) реализованы на промышленной магнетронной установке непрерывного цикла УОКС-3 (рис. 2).



Рис. 2а – Внешний вид установки УОКС-3



Рис. 2б – Перо рабочей лопатки турбины с ТЗП на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$.

Технология среднечастотного магнетронного плазмохимического осаждения (СМПО) теплозащитных покрытий с использованием установки УОКС-3 позволяет получать теплозащитные покрытия толщиной до 100 мкм с использованием мишеней на основе циркониевого сплава, легированных иттрием и другими редкоземельными металлами [3, 4].

Технология ТЗП в настоящее время является одной из ключевых в вопросе повышения рабочей температуры ГТД. Работы по поиску оптимального состава керамического слоя ТЗП уже имеют существенные результаты и открывают возможности для дальнейшего поиска компонентов и совершенствования состава керамики.

В современной науке существует всего несколько методов, позволяющих наносить керамику с необходимыми для ТЗП свойствами. Освоенный НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ метод среднечастотного плазмохимического осаждения, применяемый на установке УОКС-3, позволяет не только наносить керамический слой ТЗП, но и является базой для исследования различных вариантов состава керамики ТЗП [5].

Главными отличительными особенностями плазмохимического среднечастотного магнетронного осаждения керамики является относительная простота установки, существенно меньшие энергозатраты по сравнению с методом электронно-лучевого распыления, возможность наносить различные составы керамики даже в одном процессе. Основным недостатком метода является сложность сочетания протекающего физического процесса распыления Zr-Y-PЗМ мишени с химическим процессом формирования оксида материала мишени на поверхности обрабатываемого изделия.

При комплексном опытно-теоретическом исследовании результатов работ, проведенных на установке типа УОКС-3 были обнаружены различные факторы влияющие на скорость осаждения ТЗП. Например, время наработки мишени вносит серьезное влияние на скорость ее распыления. Характер выработки мишени (увеличение глубины канавок) приводит к росту площади распыляемой поверхности, вследствие влияния таких факторов, как локальное увеличение концентрации заряженных частиц.

Но основе проанализированных явлений можно сделать вывод о целесообразности перехода к магнетронной распылительной системе с вращающейся трубной мишенью, имеющей равномерную выработку по всей рабочей поверхности. Так же возможно применять системы с регулируемой конфигурацией магнитного поля для расширения зоны испарения плоской мишени и, соответственно, более равномерной выработкой рабочей зоны [6].

Для нанесения защитных покрытий на крупногабаритные детали компрессора и турбины в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработана ионно-плазменная установка МАП-Р (рис. 3 а).



Рис. 3а – Внешний вид установки МАИ-Р



Рис. 3б – Лопатка вентилятора ГТД в установке МАИ-Р с нанесенным фреттингостойким покрытием на подошве замка



Рис. 3в – Внешний вид соплового аппарата со стороны входной и выходной кромки, расположение соплового аппарата на оси малого ротора

Благодаря наличию четырех катодов с протяженной зоной испарения и планетарному приводу обеспечивается высокая производительность по скорости нанесения и возможность осаждения покрытий на крупногабаритные детали ГТД (блиски, блинги, моноколеса, лопатки вентилятора) [7]. На рисунках 3 б и 3 в представлены изображения рабочей лопатки вентилятора и моноколеса соплового аппарата в камере установке МАИ-Р.

Предварительные эксперименты показали, что в области от 50 до 200 мм от оси вращения малого ротора можно получать покрытия с высокой степенью равномерности со скоростью до 25 мкм/ч при токе дуги на каждый катод из сплава типа СДП. Суммарный ток на пару катодов составил 700 А, что соответствует рекомендуемому рабочему току для нанесения покрытий из никелевых сплавов на установках типа МАИ. Однако при прочих равных

условиях скорость нанесения покрытия типа СДП на установке МАП-1 не превышает 20 мкм/ч. По-видимому, это связано с изменением геометрии рабочего пространства камеры напыления. В установке МАП испарение материала покрытия с поверхности катода происходит в азимутальном направлении в пределах телесного угла 360° , а в установке роторного типа при том же суммарном токе в пределах телесного угла 180° , что приводит к росту скорости осаждения.

Эксперименты показали, что на установке роторного типа в одном технологическом процессе можно проводить нанесение двухстадийных покрытий типа СДП-1+ВСДП-13, СДП-2+ВСДП-16. Вначале, нанесение сплава типа СДП-1 проводится с использованием одной пары катодов. Затем покрываемая деталь поворотом большого ротора на 180° (см. рис. 4) была переведена в зону напыления второй пары катодов из сплава типа ВСДП-13 и нанесен второй слой покрытия из алюминиевого сплава. После вакуумной термообработки были проведены металлографические исследования полученного покрытия.

Тем не менее нанесение конденсированных покрытий на детали типа «блиск» или «блинг» представляет сложную технологическую задачу, т. к. профильные части лопаток стоят с малым зазором порядка 10–15 мм и перекрывают, «экранируют» друг друга от потока наносимого материала независимо от способа его генерации. Применение для нанесения покрытия встречных потоков сильно ионизованной плазмы вакуумного дугового разряда позволяет частично устранить теневой эффект. Наличие отрицательного электрического потенциала на покрываемой детали позволяет наносить покрытие на поверхность, находящуюся вне зоны прямой видимости источника материала покрытия [8].

Микроструктура покрытия и результаты определения металлографическим методом толщины покрытия в различных точках контура пера представлены на рис. 4.

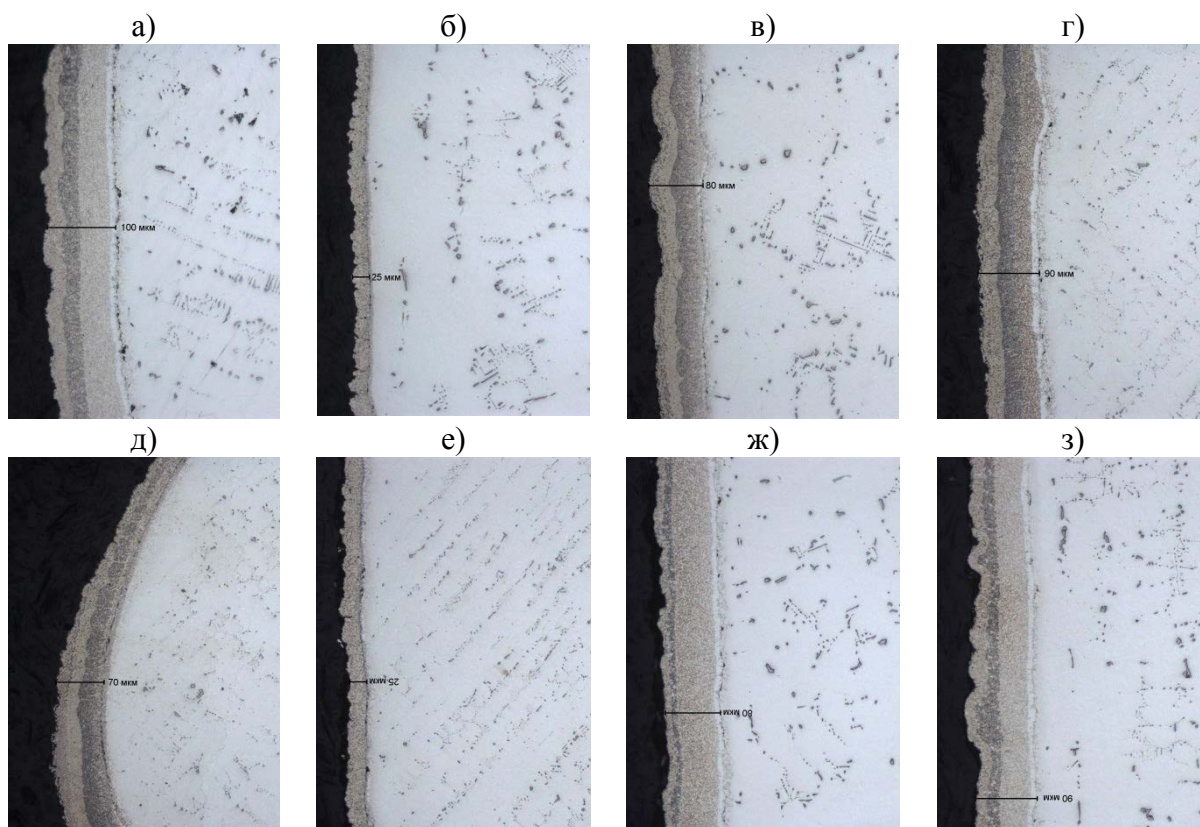


Рис. 4 – Микроструктура двухслойного покрытия Ni-Co-Cr-Al-Y+Al-Ni-Si-B в средней части пера лопатки соплового аппарата:

- а – входная кромка, 100 мкм; б – спинка у входной кромки, 25 мкм;
- в – середина спинки, 80 мкм; г – спинка у выходной кромки 90 мкм;
- д – выходная кромка, 70 мкм; е – корыто у выходной кромки, 25 мкм;
- ж – середина корыта, 90 мкм; з – корыто у входной кромки, 90 мкм

Видно, что независимо от места расположения и толщины покрытие везде имеет характерную двухслойную структуру. Толщина покрытия по контуру пера изменяется в пределах 70–100 мкм. Снижение толщины покрытия до 25 мкм имеет место на спинке входной кромки и корыте у выходной кромки, что связано с «экранированием» этих участков поверхности пера от зон испарения на катоде, расположенном со стороны входных кромок и его антипода со стороны выходных кромок «блиска» [8].

В настоящее время в серийном производстве отечественных авиационных ГТД применяются двухслойные высокотемпературные жаростойкие покрытия СДП-2 + ВСДП-16, ВСДП-9 + ВСДП-18, ВСДП-3 + ВСДП-16 и коррозионностойкое покрытие СДП-1 + ВСДП-20. Для нанесения

покрытий в условиях серийного производства, как правило, используют две установки типа МАП-1, в одной из которых наносят первый слой покрытия из никелевого сплава, а в другой внешний слой из алюминиевого сплава. Применение для нанесения подобных покрытий установки МАП роторного типа с двумя парами вакуумно-дуговых испарителей значительно сократит трудоемкость нанесения двухслойных покрытий, а также снизит энергозатраты на их производство.

Технологии получения газотермических покрытий атмосферно-плазменным и детонационным способом

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны технологии нанесения теплозащитных покрытий на детали горячего тракта газотурбинного двигателя методом атмосферного плазменного напыления на установке АМТ МР200:

- теплозащитное покрытие для защиты статорных деталей газотурбинных двигателей системы $(\text{Me-Cr-Al-Y}) + \text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с рабочей температурой до 1250 °С;

- теплозащитное покрытие с двухслойным керамическим слоем для защиты статорных деталей газотурбинных двигателей системы $(\text{Me-Cr-Al-Y}) + \text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3 + (\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-(PЗМ)-O})$ с рабочей температурой до 1350 °С;

- уплотнительное прирабатываемое покрытие с керамическим слоем повышенной пористости для статорных деталей газотурбинных двигателей системы $(\text{Me-Cr-Al-Y}) + (\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$ пор с рабочей температурой до 1200 °С.



Рис. 5а – Установка АМТ МР200



Рис. 5б – Процесс плазменного напыления



Рис. 5в – Теплозащитное покрытие (Me-Cr-Al-Y) + ZrO_2 - Y_2O_3

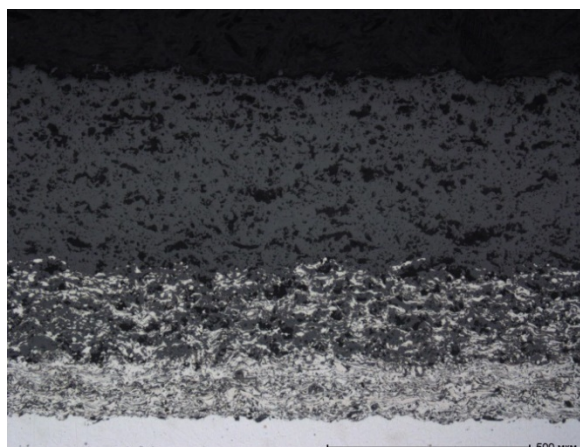


Рис. 5г – Прирабатываемое покрытие (Me-Cr-Al-Y) + $(ZrO_2$ - Y_2O_3)_{пор}

Разработаны технологии нанесения упрочняющих газотермических покрытий методом детонационного напыления на установке CCDS2000:

– износостойкое покрытие WC-Co-Cr для защиты деталей агрегатов шасси;

– износостойкое высокотемпературное покрытие Cr₃C₂-NiCr для защиты деталей, работающих в условиях сухого трения, с рабочей температурой до 700 °С.



Рис. 6а – Установка CCDS2000

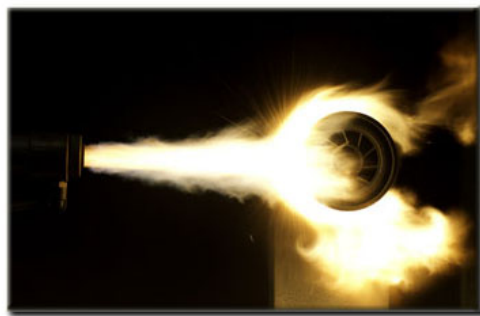


Рис. 6б – Процесс детонационного напыления

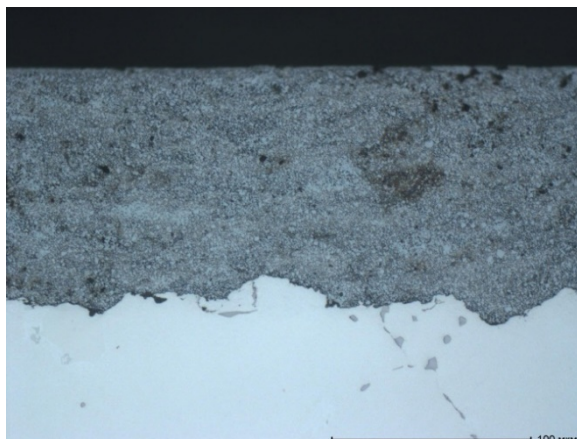


Рис. 6в – Износо-коррозионностойкое покрытие WC-Co-Cr

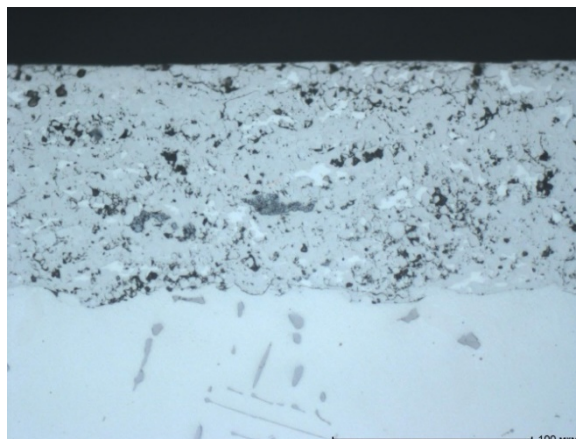


Рис. 6г – Износостойкое высокотемпературное покрытие Cr₃C₂-NiCr

Данные покрытия могут применяться для повышения износостойкости ответственных деталей ГТД, в том числе крупногабаритных (типа «вал», детали механизации сопла).

В целом показана компетенция НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в области разработки целой линейки защитных покрытий и оборудования для его нанесения. Также НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ обладает собственным производством материалов для нанесения защитных, теплозащитных и упрочняющих покрытий (катоды и мишени для ионно-плазменных установок, металлопорошковые композиции для установок газотермического напыления покрытий). Разработаны и успешно применяются:

– технологии вакуумно-индукционной выплавки катодов для установок серии МАП из кобальтовых, никелевых и алюминиевых сплавов;

– уникальные технологии изготовления мишеней системы Zr-Y-PЗМ с использованием высокотемпературной вакуумно-индукционной и вакуумно-дуговой выплавки;

– технологии изготовления металлопорошковой композиции распылением металлических слитков из никелевых и титановых сплавов заданного состава.

Заключение

1. Установлено, что покрытие TiN/CrN многократно (до 38 раз) повышает эрозионную стойкость лопаток компрессора ГТД. Показано, что оптимальной толщиной для данного покрытия является диапазон 15–18 мкм.

2. Установлено, что покрытие Ti+TiN повышает фреттингостойкость замковой части лопаток ГТД и имеет в 3 раза лучше показатель фреттинг-износа и более высокую температуру эксплуатации, чем серийное покрытие ВАП-2. Конструкция покрытия TiN/CrN успешно позволяет применять его как на титановых сплавах, так и на сталях.

3. За счет нанесения обеих покрытий на установке МАП-3 и частичного использования одинаковых материалов для покрытий (катод из сплава ВТ1-0) оптимизируется и удешевляется технологический цикл, автоматизация технологии позволяет использовать.

4. Данные многослойные покрытия, полученные с применением комплексной ионно-плазменной технологии могут быть использованы для серийных и перспективных вертолетных ГТД, эксплуатирующихся в том числе в условиях запыленного воздуха.

5. Технология среднечастотного магнетронного плазмохимического осаждения (СМПО) теплозащитных покрытий с использованием установки УОКС-3 позволяет получать теплозащитные покрытия толщиной до 100 мкм с использованием мишеней на основе циркониевого сплава, легированных иттрием и другими редкоземельными металлами.

6. Отличительными особенностями плазмохимического среднечастотного магнетронного осаждения керамики является относительная простота установки, существенно меньшие энергозатраты по сравнению с методом электронно-лучевого распыления, возможность наносить различные составы керамики даже в одном процессе.

7. При комплексном опытно-теоретическом исследовании результатов работ, проведенных на установке типа УОКС-3, были обнаружены различные факторы, влияющие на скорость осаждения ТЗП, в том числе показавшие целесообразность перехода на распылительную систему с вращающейся трубной мишенью.

8. Схема вакуумно-дугового процесса нанесения покрытий на перспективной установке МАП-Р на крупногабаритные детали турбин во встречных потоках металлической плазмы, позволяет в одном технологическом процессе наносить различные двухстадийные покрытия (типа СДП-1 + ВСДП-13) на сопловой аппарат серийного ГТД. Толщина покрытия на открытых участках поверхности лежит в пределах 70–100 мкм, на экранированных 25–30 мкм.

9. Установлено, что переход от кольцевой геометрии зоны испарения на стандартном катоде для установки МАП-1 и ее аналогов к зоне испарения эллиптической формы, вытянутой вдоль оси симметрии катода, позволяет увеличить высоту покрываемых деталей в 1,5–2 раза.

10. Полученные результаты показывают перспективность применения установки МАП-Р роторного типа для нанесения ионно-плазменных защитных и упрочняющих покрытий на детали авиационных ГТД сложной геометрической формы (лопатки турбин и компрессоров, блинки, блиски и т. п.), а также снижения трудоемкости серийных процессов нанесения двухслойных жаростойких и коррозионностойких защитных покрытий.

11. Разработаны технологии нанесения теплозащитных покрытий на статорные детали горячего тракта газотурбинного двигателя методом

атмосферного плазменного напыления на установке АМТ МР200 с рабочей температурой до 1350 °С, упрочняющих газотермических покрытий методом детонационного напыления с рабочей температурой до 700 °С.

12. В целом показана компетенция НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в области разработки целой линейки защитных покрытий и оборудования для его нанесения. Также НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ обладает собственным производством материалов для нанесения защитных, теплозащитных и упрочняющих покрытий (катоды и мишени для ионно-плазменных установок, металлопорошковые композиции для установок газотермического напыления покрытий).

Список литературы

1. Мубояджян С.А., Александров Д.А., Горлов Д.С. Ионно-плазменные нанослойные эрозионно-стойкие покрытия на основе карбидов и нитридов металлов // Металлы. 2010. № 5. С. 39–51.

2. Александров Д.А., Горлов Д.С., Будиновский С.А. Применение комплекса ионно-плазменных технологий для защиты лопаток компрессора вертолетного ГТД от эрозионного износа и фреттинга. // Труды ВИАМ, 2021. № 2. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.11.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-71-80.

3. Чубаров Д.А., Будиновский С.А. Выбор керамического материала для теплозащитных покрытий лопаток авиационных турбин на рабочие температуры до 1400°С // Труды ВИАМ: электрон, науч.-технич. журн. 2015. №4. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.11.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-7-7.

4. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Смирнов А.А. Получение керамических теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД магнетронным методом // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 4. С. 3–8.

5. Рогов А.В., Капустин Ю.В., Мартыненко Ю.В. Факторы, определяющие эффективность магнетронного распыления. Критерии оптимизации // Журнал технической физики. 2015. Т. 85. № 2. С. 126–134.

6. Будиновский С.А., Доронин О.Н., Косьмин А.А., Бенклян А.С. Влияние состояния мишени системы Zr-Y-PЗМ на скорость ее распыления при нанесении керамического слоя ТЗП с помощью установки УОКС-3 // Авиационные материалы и технологии, 2021. № 2. С. 85–92.

7. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Косьмин А.А. Ионно-плазменные покрытия для защиты лопаток промышленных турбин от сульфидно-оксидной коррозии // Наука и техника в газовой промышленности, 2010. № 3. С. 61–68.

8. Будиновский С.А., Ляпин А.А., Бенклян А.С. Опытнo-промышленные ионно-плазменные установки МЭШ-50 и МАП-Р для нанесения защитных покрытий на детали транспортных и энергетических ГТУ // Инженерный журнал: наука и инновации, 2021. № 10. DOI: 10.18698/2308-6033-2021-10-2120.

ЖИВУЧЕСТЬ СВАРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ФЮЗЕЛЯЖА ИЗ АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА В-1469

М.Д. Пантелеев¹; А.В. Свиридов¹;

Н.С. Одинцов¹; Якушин Б.Ф.²

wiam_weld@bk.ru, bauman@bmstu.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)

²Федеральное Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский Государственный Технический Университет имени Н. Э. Баумана (Национальный исследовательский университет)». 105005, Россия, Москва

²Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Bauman Moscow State Technical University

Аннотация

В рамках данной работы были проведены исследования статических и усталостных характеристик сварных соединений высокопрочного алюминиевого сплава В-1469. Проведены механические и ресурсные испытания плоских сварных КПО элементов фюзеляжа из алюминий-литиевого сплава В-1469, выполненных ЛС и СТП. Оценка живучести сварных соединений проводили с привнесенными концентраторами напряжений. Сравнительная оценка циклической долговечности до разрушения на сварных КПО, выполненных с надрезом и без него показала, что значения МЦУ значительно снижаются, что показывает высокую чувствительность сварных соединений из алюминий-литиевого сплава В-1469 к концентраторам напряжений.

Ключевые слова:

лазерная сварка, панель фюзеляжа, алюминиевый, алюминий-литиевый сплав, микроструктура, механические свойства

Abstract

In this work static and fatigue characteristics of welded joints of high-strength aluminum alloy B-1469 were explored. Mechanical and service-life tests of flat welded structurally similar samples of fuselage elements made of aluminum-lithium alloy V-1469 made by laser-beam welding and friction stir welding were carried out. The assessment of the survivability of welded joints was evaluated with introduced stress concentrators. A comparative assessment of the cyclic durability to failure on welded structurally similar samples made with and without incision showed that the values of the high-cycle fatigue are significantly reduced, which shows the high sensitivity of welded joints made of aluminum-lithium alloy V-1469 to stress concentrators.

Keywords:

laser welding, aluminum alloy, aluminum-lithium alloy, microstructure, mechanical properties

Реферат

С развитием авиационной и космической техники возникает необходимость использования современных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами. Возрастающие требования надежности, ресурса и весовой эффективности конструкций стимулируют совершенствование композиции алюминиевых сплавов для получения оптимального соотношения эксплуатационных и технологических характеристик. Помимо этого, в современной авиационной промышленности одной из сложнейших задач в процессе разработки элементов фюзеляжа пассажирских самолетов, решить которую на данный момент не

представляется возможным, является уменьшение массы совместно с уменьшением себестоимости изготовления без создания и внедрения новых перспективных материалов.

Проведены механические испытания плоских сварных КПО элементов фюзеляжа из алюминий-литиевого сплава В-1469, выполненных ЛС и СТП. По результатам механических испытаний с определением прочности при растяжении при температуре 20 °С установлено, что повторный, имитирующий ремонтный, проход лазерного луча на стыковых сварных КПО снижает значения прочности с 335 до 265 МПа, что сопоставимо с результатами, полученными на нахлесточных образцах КПО, выполненных СТП с двумя проходами, где соединение работает на срез.

Сравнительная оценка циклической долговечности до разрушения на сварных КПО, выполненных с надрезом и без него показала, что значения МЦУ значительно снижаются, что показывает высокую чувствительность сварных соединений из алюминий-литиевого сплава В-1469 к концентраторам напряжений. Отверстие в надрезе сварных КПО, выполненных СТП, дополнительно не снижает значений усталости.

Исследование влияния режимов лазерной сварки и подварки тавровых сварных соединений алюминий-литиевого сплава В-1469 на механические и ресурсные характеристики показало, что прочность тавровых соединений (для всех выбранных режимов) находится на высоком уровне и составляет 450-460 МПа при значениях МЦУ более 150 тысяч циклов без разрушения.

With the development of aviation and space technology, it becomes necessary to use modern material laser-beam welding with improved physical and mechanical properties. The increasing requirements for reliability, service life and weight efficiency of structures stimulate the improvement of the composition of aluminum alloys to obtain an optimal balance of operational and technological characteristics. In addition, in the modern aviation industry, one of the most

difficult tasks in the development of fuselage elements for passenger aircraft, which at the moment cannot be solved, is to reduce the mass together with a decrease in the production cost without creating and introducing new promising material laser-beam welding.

Mechanical tests of flat welded structurally similar samples of fuselage elements made of aluminum-lithium alloy V-1469, made by laser-beam welding and FSW, were carried out. According to the results of mechanical tests with the determination of tensile strength at a temperature of 20 °C it was found that repeated, simulating repair, passage of a laser beam on butt-welded structurally similar samples reduces the strength values from 335 to 265 MPa, which is comparable to the results obtained on overlapping structurally similar samples made by FSW with two passes, where the joint works for shear.

A comparative assessment of the cyclic durability to failure on welded structurally similar samples made with and without incision showed that the values of the high-cycle fatigue are significantly reduced, which shows the high sensitivity of welded joints made of aluminum-lithium alloy V-1469 to stress concentrators. The hole in the incision of welded structurally similar samples made by FSW does not additionally reduce the fatigue values.

The study of the influence of laser beam welding and backing run modes of T-joints of the aluminum-lithium alloy V-1469 on the mechanical and service-life characteristics showed that the strength of the T-joints (for all selected modes) is at a high level and is 450-460 MPa with values of high-cycle fatigue more than 150 thousand cycles without destruction.

Введение

Возрастающие требования к надежности, ресурса и весовой эффективности конструкций авиационной и космической техники стимулируют совершенствование композиций алюминиевых сплавов для получения оптимального соотношения физико-механических свойств и

характеристик технологичности. Помимо этого, в современной авиационной промышленности одной из сложнейших задач в процессе разработки элементов фюзеляжа пассажирских самолетов, решить которую на данный момент не представляется возможным, является уменьшение массы совместно с уменьшением себестоимости изготовления без создания и внедрения новых перспективных материалов [1–6].

Компания Airbus первой предложила стратегическое решение вопроса повышения весовой эффективности путем введения сварки лазерным лучом для элементов фюзеляжа. На данный момент этот вид сварки активно и успешно используется при изготовлении панелей нижней части фюзеляжа, рисунок 1 а. В данной работе стрингер приваривался к обшивке панели, рисунок 1 б. Это существенно снизило вес конструкции и увеличило топливную эффективность. Такие производители авиационной техники как Airbus и Boeing уже приступили к внедрению современных способов сварки при изготовлении конструкции фюзеляжа, рисунок 1. Применение данной технологии позволило снизить вес самолета A380 на 15 %, что в свою очередь привело к уменьшению расхода топлива на 1,45 % на каждую тонну веса летательного аппарата [7].



Рис. 1 – Применение панелей, выполненных лазерной сваркой, в конструкциях современных воздушных судов компании Airbus: (а) А318, (б) А340, (в) А380

Так, в Airbus A318 при помощи сварки было сделано всего 2 панели, расположенных в наименее нагруженных зонах фюзеляжа, а для А340 было применено уже изготовлено 14 панелей.

Здесь важно отметить осторожность и последовательность специалистов французской компании Airbus в процессе внедрения сварки лазерным источником энергии в конструкции фюзеляжа, так как для оценки работоспособности сварных конструкций необходимо было получить положительный опыт их эксплуатации. Это обусловлено тем, что с точки зрения безопасной эксплуатации сварных конструкций, возможно возникновение разрушения под действием напряжений, максимальная величина которых существенно ниже предела текучести. Ведь сварной шов представляет собой значительный концентратор напряжений, который может спровоцировать усталостное разрушение конструкции [8]. Это явление необходимо учитывать и сводить возможность такого разрушения к минимуму на этапе проектирования конструкций.

Поэтому, научный и практический интерес представляет исследование влияния различных концентраторов напряжений в сварных соединениях на их ресурсные характеристики, поскольку в большинстве случаев усталостные разрушение возникает именно в местах концентрации напряжений. Актуальность этой задачи дополнительно подтверждается тем, что высокопрочные алюминиевые сплавы обладают высокой чувствительностью к концентрации напряжений в области малого разрушающего числа циклов [9].

Решение описанной выше задачи также возможно благодаря перспективной технологии сварки трением с перемешиванием (СТП). Процесс СТП обеспечивает такие многочисленные преимущества, как малые деформации после сварки и высокую прочность соединения. Широкие возможности этого способа сварки существенно упрощают технологию сборки, обеспечивают отсутствие жестких требований к подготовке поверхности перед сваркой, позволяют повысить уровень автоматизации процесса и снизить массу сварной конструкции, благодаря замене нахлесточного соединения стыковым [10–13].

Специалистами НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ был разработан ряд технологий лазерной сварки и сварки трением с перемешиванием алюминиевых и алюминий-литиевых сплавов, которые позволяют использовать их в сварных конструкциях фюзеляжа современных изделий авиационной отрасли [14–16].

Важнейшие преимущества этого вида сварки, а именно (в отличие от клепки): сокращение производственных расходов, практически отсутствие деформации, кристаллизация сварочной ванны с большими скоростями — образование мелкозернистой структуры в шве, минимизация зоны термического воздействия, обеспечили возможность внедрения ее в конструкцию фюзеляжа. Для сплавов системы Al-Cu-Li, целесообразно применение присадочных материалов с РЗМ, что позволяет не только модифицировать структуру сварного шва, но и увеличить площадь его поперечного сечения улучшая их механические свойства. Поэтому выбор состава присадочного материала, который сможет улучшить свариваемость перспективных сплавов, является весьма актуальной задачей [17–19].

Материалы и методы

В рамках данной работы были проведены исследования сварных соединений листовых заготовок из сплава В-1469 на алюминий-литиевой основе толщиной 1,5 мм. Соединения выполнялись по отработанным режимам на комплексах лазерной сварки (ЛС) LaserWeld8R60 и сварки трением с перемешиванием (СТП) FSW-LM-AF25-AB. Полученные сварные КПО из сплава В-1469 были испытаны на механические (в, и КСУ по ГОСТ 6996-66), ресурсные (МЦУ по ГОСТ 25.502) характеристики, а также исследованы их микро- и макроструктуры. Выбраны режимы подварки (второго прохода) лазерной сварки и сварки трением с перемешиванием для ремонта стыковых соединений. Выбранные режимы лазерной сварки, обеспечивали формирование шва в соответствии с ГОСТ EN 4678-2016 и

отсутствие недопустимых дефектов по ГОСТ ISO 13919-2-2017. В качестве материала присадки была выбрана проволока Св-1201 Ø1,2 мм.

Исследование живучести сварных соединений (то есть усталостной долговечности с привнесенным и регламентированным концентратором напряжений) высокопрочного алюминиевого сплава В-1469 проводили на образцах сварных соединений размером 100×340 мм с зачищенным проплавом и усилением.

Основываясь на существующей конструкции фюзеляжа самолета SSJ-100, совместно с конструкторами ПАО «Корпорация «Иркут» Филиал «Региональные самолеты» были разработаны чертежи плоских сварных конструктивно-подобных образцов (КПО) элементов фюзеляжа, предназначенных для статических и усталостных испытаний в подтверждение возможности безопасного применения сварных конструкций в элементах фюзеляжа гражданского самолета. Анализ конструкции фюзеляжа позволил выбрать элементы, для которых клепаное соединение можно заменить на сварное (крепление стрингера к обшивке на панелях фюзеляжа), а также определены размеры и расположение надрезов (концентраторов напряжений) на сварных швах КПО для оценки живучести (остаточной циклической долговечности до разрушения) сварной конструкции. В качестве концентраторов напряжений были нанесены надрезы (в том числе, совмещенные с отверстием) в металле шва и околошовной зоны, рисунок 2.

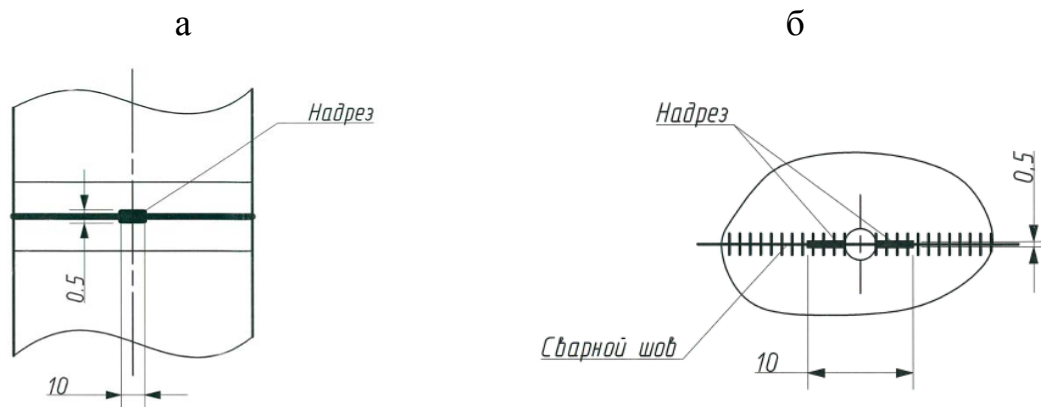


Рис. 2 – Схема расположения концентраторов напряжений на КПО
(а) надрез, (б) надрез с отверстием диаметром 3 мм

Со сварного шва КПО механическим способом удаляли проплав и усиление с целью уменьшить влияние от различной геометрии сварных швов, выполненных ЛС и СТП, а также, чтобы сделать результаты испытаний двух способов сварки более сравнимыми [18, 19].

Проведено исследование влияния режимов лазерной сварки и подварки тавровых сварных соединений алюминий-литиевого сплава В-1469 на структуру, механические (в), и ресурсные (МЦУ) характеристики. Сварку проводили в специальной оснастке, обеспечивающей закрепление заготовок для сварки под углом 45.

Исследованы диапазоны технологических параметров, обеспечивающих отсутствие сварочных дефектов и формирование шва в соответствии с ГОСТ ISO 13919-2-2017, проводили лазерную сварку в импульсном режиме.

Результаты и их обсуждение

Были исследованы механические свойства материала на плоских КПО из сплава В-1469, изготовленных с помощью ЛС и СТП. В итоге с определением прочности на растяжении при температуре 20 °С можно утверждать, что повторный, имитирующий ремонтный, проход лазером на стыковых сварных КПО снижает значения прочности с 335 до 265 МПа, что

сопоставимо с результатами, полученными на нахлесточных образцах КПО, выполненных СТП с двумя проходами, где соединение работает на срез, таблица 1.

Таблица 1

Уровень прочности (средние значения) различных типов соединений

Тип соединения	Уровень прочности $\sigma_{в}$, МПа	
	1 проход*	2 прохода (ремонтный вариант)
ЛС встык	335	265
СТП встык	405	330
СТП внахлест	260	255
*Средние значения по результатам испытаний элементарных образцов		

Повторный проход стыковых КПО, выполненных СТП снижает прочность с 405 МПа до 330 МПа. Отмечено, что остаточная прочность стыкового соединения, выполненного двумя проходами СТП, на 25 % выше, чем у аналогичного соединения, полученного методом лазерной сварки. Данные снижения прочностных характеристик после повторного прохода необходимы для оценки запаса прочности сварных конструкций элементов планера в процессе их проектирования.

Результаты ресурсных испытаний плоских сварных КПО элементов фюзеляжа, выполненных ЛС и СТП, представлены в таблице 2.

Таблица 2

МЦУ (средние значения) различных типов сварных КПО

Тип соединения	Напряжение $\sigma_{\max}^{\text{нетто}}$, МПа**	Циклическая долговечность до разрушения N, 10^3 циклов
СТП 1 проход*	157	140
СТП 2 прохода	120	225
	167	25
СТП 2 шва внахлест	120	3
	100	3
СТП с надрезом по границе шва	90	49
	120	28
	167	2
СТП с надрезом по центру шва	90	106
	120	72

Тип соединения	Напряжение $\sigma_{\max}^{\text{нетто}}$, МПа**	Циклическая долговечность до разрушения N, 10^3 циклов
	167	30
СТП с надрезом и отверстием по центру шва	90	105
	120	61
	167	20
ЛС 1 проход*	157	110
ЛС с надрезом по центру шва	305	*
	167	9
ЛС с надрезом по границе шва	305	*
	167	3
* Разрушение при нагружении		
** Уровень напряжений составлял 0,4 и 0,5 от предела прочности		

Сравнительная оценка циклической долговечности до разрушения на сварных КПО, выполненных с надрезом и без него показала, что значения МЦУ снижаются на порядок, что показывает высокую чувствительность сварных соединений из данного сплава к концентраторам напряжений. Отверстие в надрезе КПО, сваренных СТП, дополнительно не снижает показателей усталостной характеристики. Это связано с тем, что в центральной части шва при СТП обладает наиболее мелкозернистой структурой и тем самым, оказывает большее сопротивление усталости (когда обширные границы зерен препятствуют распространению усталостной трещины [9]).

На образцах, выполненных СТП, расположение надреза также предопределяет значение циклической долговечности. При нанесении надреза по границе шва, значения МЦУ могут значительно снижаться в сравнении с нанесением надреза по центру шва. В этом случае развитие усталостной трещины от надреза проходит, как правило, от центра шва к его границе.

По данным исследования КПО с двумя швами, полученными методами СТП, установлено, что соединения внахлест имеют пониженные значения усталостных характеристик. При этом, разрушение, как правило, не

располагается между швами, а проходит по «внешней» границе одного из швов.

Нанесение надреза на плоских КПО, выполненных ЛС, значительно снижает сопротивление усталости. Установлено, что значения малоциклового усталости при выполнении надреза по линии сплавления на 66% ниже, чем при нанесении надреза по центру шва. Развитие усталостной трещины в обоих случаях проходит по зоне шва, что связано с его дендритной литой структурой, оказывающей значительно меньшее сопротивление разрушению, чем равноосная мелкозернистая структура ядра сварного шва в соединениях, выполненных СТП.

Таким образом, с точки зрения применения стыковых сварных соединений, выполненных ЛС и СТП, из сплава В-1469 на алюминий-литиевой основе в конструкциях, в результате повреждения (когда надрез имитирует трещину), ее ресурс значительно снижается, как и в случае использования исследуемых технологий для ремонта сварных соединений.

Оценку влияния сварочно-термического цикла на материал при выполнении тавровых соединений проводили с помощью исследования микротвердости соединения. Измерения проводили вдоль центра нижней части таврового соединения, нулевая точка принята в центре пересечения линий сплавления, поэтому микротвердость имеет симметричный характер распределения, рисунок 3.

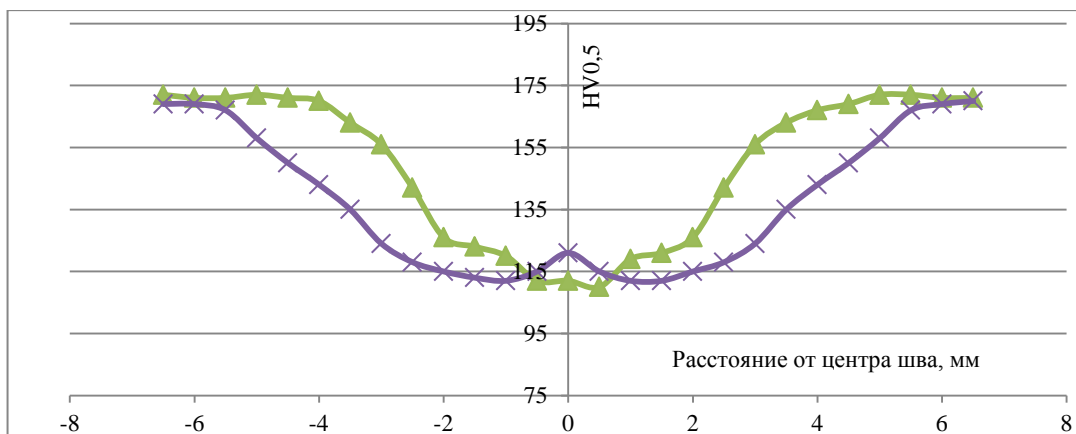


Рис. 3 – Распределение микротвердости тавровых сварных соединений, выполненных на режимах I и II

Установлено, что ширина зоны разупрочнения при скорости сварки менее 0,01 м/с (режим I) составляет около 10 мм и может быть уменьшена при скорости сварки – более 0,03 м/с до 8 мм (режим II).

Известно, что тавровые соединения алюминиевых сплавов более склонны к пористости в сравнении со стыковыми соединениями. Поэтому сварку тавровых соединений проводили на пониженной в 2 раза скорости (относительно сварки стыковых соединений). Это связано с большей продолжительностью нахождения сварочной ванны в жидкой фазе и оптимизацией условий для ее дегазации, что необходимо для этого типа соединений [20].

Подварку (второй проход) тавровых соединений проводили с увеличением мощности на 15–20 % при той же скорости, при которой и был проведен первый проход. Исследование воздействия режимов ЛС и подварки тавровых соединений сплава В-1469 на структуру проводили с целью обеспечения гарантированного провара по всей толщине заготовки, рисунок 4 а, б.

Исследование структуры подтвердило возможность применения подобранных ранее режимов для исправления дефектов типа трещины или непровара, рисунок 4 б, г.

При изучении воздействия режимов сварки лазером и подварки тавровых соединений данного сплава на механические свойства было выявлено, что прочность тавровых соединений (для всех выбранных режимов) находится на высоком уровне и составляет 450–460 МПа (Таблица 3). Повышение пластичности тавровых соединений на 34 % достигается при сварке по режиму I. При этом, вне зависимости от скорости сварки (в исследуемом диапазоне), повторный (ремонтный) проход ЛС снижает прочностные характеристики соединений примерно на 30 % за счет двукратного влияния термического цикла при сварке на ОШЗ при увеличении показателей пластичности на 9–15 %.

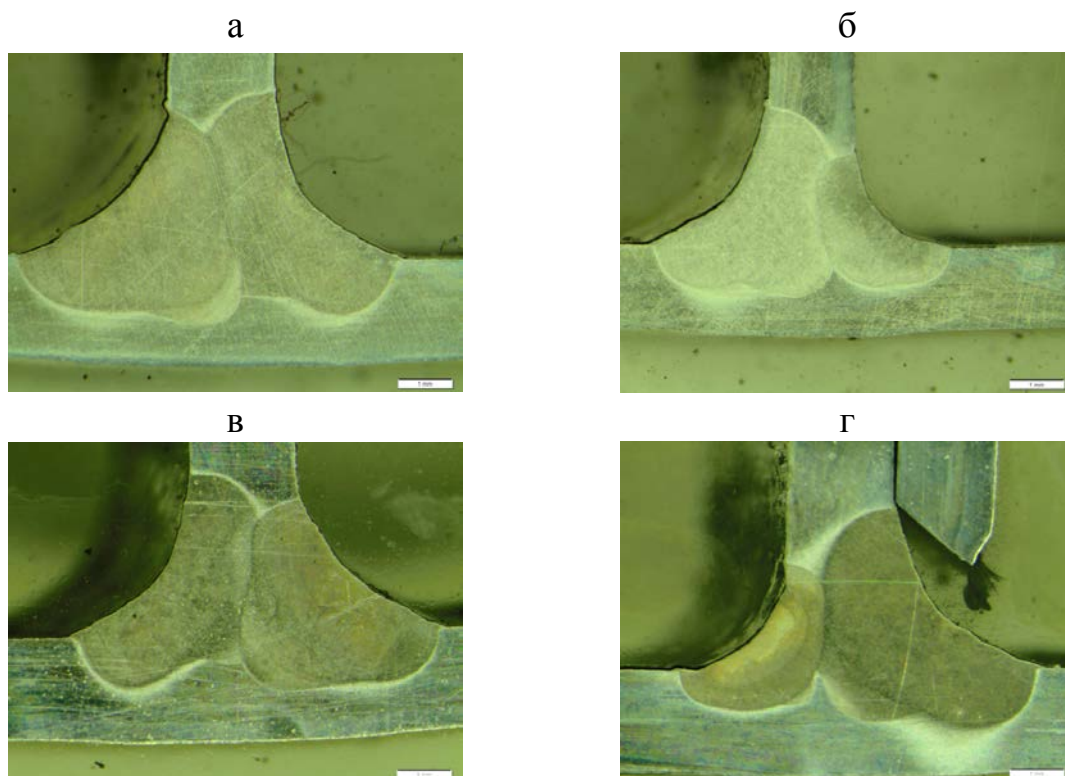


Рис. 4 – Макроструктура сварных тавровых соединений, выполненных лазерной сваркой по режиму I (а, б), режиму II (в, г) и лазерной сваркой с подваркой (б, г)

Механические характеристики тавровых сварных соединений сплава В-1469
(средние значения)

Режим ЛС	Технологический вариант	$\sigma_{в}$, МПа	α , град	МЦУ*, цикл·10 ³
ЛС по режиму I на скорости $V_{св} \leq 0,01$ м/с	ЛС	450	55	≥150
	ЛС с подваркой	340	60	
ЛС по режиму II $V_{св} \geq 0,02-0,03$ м/с	ЛС	460	41	
	ЛС с подваркой	350	47	
* При $\sigma_{\max}^{\text{нетто}} = 157$ МПа				

Тавровые соединения, изготовленные при помощи лазерной сварки как по I, так и по II режимам гарантируют довольно высокие показатели МЦУ (более 150 тысяч циклов без разрушения). Однако, поскольку режим сварки I обеспечивает более высокие значения пластичности, при снижении уровня прочности всего на 2 % он является более предпочтительным для изготовления элементов более сложной конфигурации.

Выводы

Подварка (ремонтный вариант) стыковых конструктивно-подобных образцов, изготовленных с помощью сварки СТП снижает прочность с 405 МПа до 330 МПа. Остаточная прочность соединения встык, изготовленного при помощи двух проходов СТП, на 25 % выше, чем у соединения, отремонтированного вторым проходом методом лазерной сварки.

Проведенные ресурсные испытания показали высокую чувствительность стыковых соединений сплава В-1469 к надрезам. Значения характеристик МЦУ на стыковых образцах с надрезом по линии сплавления на 66 % ниже, чем с надрезом по центру шва.

Тавровые сварные соединения алюминий-литиевого сплава В-1469, изготовленные ЛС, обладают достаточно высокими значения прочности, пластичности и усталости. Таким образом, современные способы сварки,

такие как лазерная и сварка трением с перемешиванием, могут быть использованы при изготовлении перспективных штамповочных конструкций изделий авиационной техники из высокопрочных сплавов третьего поколения на алюминий-литиевой основе.

Список литературы

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

2. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты на их основе // Цветные металлы. 2016. №8 (884). С. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.

3. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. № 3. С. 10–15.

4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Авиационные материалы и технологии. 2013. № S2. С. 3–10.

5. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2007. № 5. С. 7–27.

6. Антипов В.В., Ткаченко Е.А., Зайцев Д.В., Селиванов А.А., Овсянников Б.В. Влияние режимов гомогенизационного отжига на структурно-фазовое состояние и механические свойства слитков из алюминий-литиевого сплава 1441 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2019. № 3. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 04.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-03-44-52.

7. Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Нефедова Ю.Н., Козлова О.Ю., Пантелеев М.Д., Осипов Н.Н., Клычев А.В. Технологические особенности изготовления деталей из алюминий-литиевого сплава 1441 // Труды ВИАМ:

электрон. науч.-технич. журн., 2018. № 10. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 04.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-17-26.

8. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир. 1972 г. 408 с.

9. Хейвуд Р.Б. Проектирование с учетом усталости М.: Машиностроение. 1969. 503 с.

10. Petrovic M., Veljic D., Rakin M. et al. Friction-stir welding of high-strength aluminium alloys and a numerical simulation of plunge stage // *Materials in technology*. 2012. V. 46. № 3. P. 215–221.

11. R.S. Mishra, Z.Y. Ma. Friction stir welding and processing // *Journal Material Science Engineering*. R, 2005, V. 50. P. 1–78.

12. Штрикман М.М. Состояние и развитие процесса сварки трением линейных соединений // *Сварочное производство*. 2007. № 9. С. 35–40.

13. Лукин В.И., Иода Е.Н., Базескин А.В. и др. Особенности формирования сварного соединения при сварке трением с перемешиванием алюминиевого сплава В-1469 // *Сварочное производство*. 2012. №6. С. 30-36.

14. Лукин В.И., Иода Е.Н., Базескин А.В., Жегина И.П., Котельникова Л.В., В.В. Овчинников. Сварка трением с перемешиванием высокопрочного алюминиевого-литиевого сплава В-1469 // *Сварочное производство*. 2012. № 4. С. 45–48.

15. Бакрадзе М.М., Пантелеев М.Д., Скупов А.А., Белозор В.Е., Пономарев П.А. Оптимизация механических характеристик сварных соединений, выполненных СТП, с использованием современных вычислительных систем // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2019. № 4 Ст. 02. URL: www.viam-works.ru (дата обращения 21.10.2021) DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-11-20.

16. Скупов А.А. Пантелеев М.Д. Иода Е.Н. Структура и свойства сварных соединений сплавов В-1579 и В-1481, выполненных лазерной

сваркой. //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. № 7. Ст. 07. URL: www.viam-works.ru (дата обращения 21.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-61-68.

17. Клочкова Ю.Ю., Грушко О.Е., Ланцова Л.П. и др. Освоение в промышленном производстве полуфабрикатов из перспективного алюминийлитиевого сплава В-1469 // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 1. С. 8–12.

18. Шалин Р.Е., Ефремов И.С., Яровинский Ю.Л., Лукин В.И. Опыт проектирования и изготовления крупногабаритных конструкций из алюминиево-литиевых сплавов изделий ракетно-космической техники. // Сварочное производство. 1996. № 11. С. 14–18.

19. Лукин В.И., Иода Е.Н., Базескин А.В., Лавренчук В.П., Котельникова Л.В., Оглодков М.С. Повышение надежности сварных соединений из высокопрочного алюминиево-литиевого сплава В-1461. // Сварочное производство. 2010. № 11. С. 14–17.

20. В. Chang, С. Allen, J. Blackburn, P. Hilton Thermal and fluid flow characteristics and their relationships with porosity in laser welding of AA5083 // Physics Procedia. 2013. V. 41. P. 478–487.

УДК 621.357.74

ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ СИСТЕМЫ ЦИНК-ОЛОВО – РЕАЛЬНАЯ АЛЬТЕРНАТИВА КАДМИЕВОМУ ПОКРЫТИЮ

Л.И. Закирова¹; А.А. Никифоров¹; Лаптев А.Б.¹, д.т.н.

lily.zakirova@gmail.com

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)

Аннотация

В течение последних лет в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ была разработана новая концепция создания защитного покрытия, альтернативного кадмиевому. Суть этой концепции состоит в создании двойственного по своей природе покрытия, у которого высокая коррозионная стойкость аналогична коррозионной стойкости катодных по сравнению со сталью металлов (олово), а высокая защитная способность – защитной способности анодных металлов (цинк, кадмий). Это достигается поочередным нанесением слоев цинка и олова и для исключения внутренней контактной коррозии покрытия проведением термической обработки покрытия по строго определенному режиму. Проведенные ускоренные и натурные коррозионные испытания подтвердили правильность разработанной концепции: гальванотермическое покрытие как в КСТ, так и в МЦКИ и ГЦКИ по защитной способности превышает в десятки раз цинковое

покрытие и является реальной альтернативой кадмиевому покрытию.

Ключевые слова:

гальванотермическое, кадмиевое покрытия, послойное нанесение, термическая обработка, защитная способность, стали

Abstract

During the last five years, the VIAM has developed a new concept of creating a protective coating alternative to cadmium. The essence of this concept is to create a dual nature of the coating, which has a high corrosion resistance similar to the corrosion resistance of cathode compared to steel metals (tin), and a high protective ability – the protective ability of anodic metals (zinc, cadmium). This is achieved by alternately applying layers of zinc and tin and to avoid internal contact corrosion of the coating by heat treatment of the coating according to a strictly defined regime. Conducted accelerated and natural corrosion tests have confirmed the validity of the concept: galvanothermal coating both in the SSC and at the MCCT and GCCT for defensive abilities exceed ten times the zinc coating and is a real alternative to cadmium coating.

Keywords:

galvanothermal coating, cadmium plating, level-by-level plating, thermal pro-cessing, protective ability, steels

Данная работа проведена в рамках реализации комплексного научного направления 17.2 Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года «Шликерные, газодинамические и комбинированные покрытия для деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных [1].

Введение

Антикоррозионная защита конструкций многоцелевого назначения – приоритетная задача, требующая разработки новых антикоррозионных материалов и средств защиты [2–4].

Бурное развитие различных отраслей промышленности (авиастроение, судостроение, машиностроение) предъявляет постоянно возрастающие требования к гальваническим покрытиям. Покрытия из цинка и кадмия, которые чаще всего используются для предотвращения коррозии деталей из низколегированной углеродистой стали, имеют более отрицательный потенциал и являются анодом для железа. Покрытие металлом с более отрицательным потенциалом по водородной (анодной) шкале обеспечивает долговременную защиту стали даже при наличии дефектов покрытия.

Однако основными недостатками цинковых покрытий являются их низкая коррозионная стойкость и их кратковременная защита в морской атмосфере. Поэтому кадмиевое покрытие используется для защиты стальных изделий, работающих в морской атмосфере.

Кадмий и его соли токсичны и опасны для человека и окружающей среды. Регламент № 1907/2006 Европейского парламента и Совета от 18.12.2006 о регистрации, оценке, разрешении и ограничении химических веществ (REACH) ограничивает рынок продуктов, содержащих кадмий.

Замена токсичных и дорогостоящих кадмиевых покрытий – одна из наиболее актуальных задач. Эффективным в данном случае является использование различных цинковых сплавов. Наиболее перспективным из всех цинковых сплавов для этой цели являются сплавы цинка с оловом и цинка с никелем [5–8].

Однако разработанные гальванические сплавы и технологии их нанесения в подавляющем случае не вышли из стен лабораторий в промышленность [9–11]. Это объясняется тем, что технология нанесения сплавов требует повышенной культуры производства, так как имеется сильно

выраженная зависимость качества покрытий от плотности тока, температуры и перемешивания электролита, продолжительности процесса, сложности профиля поверхности деталей, расположения деталей в ванне и от параметров анодного процесса. Малый уровень автоматизации технологических процессов нанесения гальванических покрытий ограничивает распространение многофакторного процесса нанесения гальванических сплавов в промышленности.

В литературе имеются сведения о возможности повышения коррозионной стойкости и продолжительности действия защитной способности цинковых покрытий модификацией их введением подслоев других металлов, например, никеля или олова перед цинкованием. Предполагается, что последующая термодиффузионная обработка позволит сформировать диффузионный межфазный слой для повышения адгезии между слоями и улучшения защитных свойств покрытия в целом.

Так, в патенте США [12] предложено двухслойное покрытие: первый слой, например, никель, по электрохимическим свойствам близкий к основному металлу, а второй слой содержит по меньшей мере 50 % масс. металла, анодного по отношению к основному металлу, например, цинк. Для образования диффузионного межфазного слоя между слоями покрытия предусмотрено проведение термической обработки. Однако из-за низкой скорости диффузии цинка в никеле и значительной разницы потенциалов пар металлов сталь–никель и никель–цинк защитная способность данного покрытия существенно ниже защитной способности кадмиевого покрытия, особенно при нарушении целостности покрытия.

Более совершенное распределение потенциалов по толщине покрытия достигается при нанесении на сталь двухслойного гальванического покрытия [13]. На сталь наносят сначала цинковое, затем оловянное покрытия, после чего деталь подвергают термообработке при температуре плавления олова. По данной технологии в зависимости от толщины оловянного слоя возможно

собираение его в отдельные капли, а также разрушение слоистости покрытия с образованием отдельных конгломератов сплавов олово-цинк различного состава. Все это снижает защитную способность покрытия.

Исключение смешения слоев цинка и олова обеспечивает технология, согласно которой сначала погружением на цинковое покрытие наносится тонкий слой олова, затем проводится термообработка. В этом случае образуется сплав переменного состава с более высокой концентрацией олова в цинке на поверхности покрытия и повышается коррозионная стойкость защитного покрытия. Однако из-за небольшого количества нанесенного олова защитная способность такого покрытия меньше, чем защитная способность кадмиевого покрытия [14].

В течение последних лет в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ была разработана новая концепция создания защитного покрытия, альтернативного кадмиевому [14–17]. Суть этой концепции состоит в создании двойственного по своей природе покрытия, у которого высокая коррозионная стойкость аналогична коррозионной стойкости катодных по сравнению со сталью металлов, а высокая защитная способность – защитной способности анодных металлов. Это достигается поочередным нанесением слоев цинка и олова, а для исключения внутренней контактной коррозии покрытия, проводят термическую обработку покрытия по строго определенному режиму.

Проведенные ускоренные и натурные коррозионные испытания подтвердили правильность разработанной концепции: гальванотермическое покрытие как в КСТ, так и в МЦКИ и ГЦКИ по защитной способности превышает в десятки раз цинковое покрытие и является реальной альтернативой кадмиевому покрытию.

Гальванотермическое покрытие системы цинк-олово – реальная альтернатива кадмиевому покрытию в среде хлоридов

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны и запатентованы технологии, основанные на новой концепции создания защитного покрытия Zn-Sn альтернативного кадмиевому [15, 16, 18, 19]. Суть этой концепции состоит в создании многослойного гальванического покрытия, в котором чередуются цинковые и оловянные слои. Задача состояла в попытке соединить в одном покрытии преимущества обоих видов металлических покрытий: покрытие должно быть существенно более коррозионностойким по сравнению со сталью и одновременно при появлении в покрытии сквозных дефектов не только не вызывать коррозии стальной основы, но и тормозить ее.

В условиях влажной атмосферы слои цинка являются анодами по отношению к стали и олову, а оловянные слои – катодами по отношению к цинковым слоям [20].

Из-за пористости каждого слоя вследствие скачков электродных потенциалов контактирующих металлов возникает контактная коррозия: слои цинка усиленно растворяются. Скорость коррозии всего покрытия будет больше скорости коррозии цинкового покрытия. Следовательно, покрытие, состоящее из слоев цинка и олова, не может служить альтернативой не только кадмиевому покрытию, но и цинковому. Для исключения контактной коррозии предложено проводить термическую обработку покрытия, при которой происходит взаимная диффузия цинка и олова. Это приводит к размыванию резкой границы между слоями цинка и олова, а также снижает разницу между электродными потенциалами этих слоев.

Гальванотермические покрытия обладают высокой защитной способностью, что подтверждается результатами ускоренных коррозионных испытаний в камере соляного тумана (КСТ) и натурных испытаний в условиях приморской зоны умеренного климата г. Геленджик (ГЦКИ) и в

атмосфере промышленной зоны умеренного холодного климата г. Москвы (МЦКИ).

На рисунке 1 представлен внешний вид образцов из стали с гальванотермическим покрытием и с кадмиевым покрытием в процессе коррозионных испытаний в КСТ.

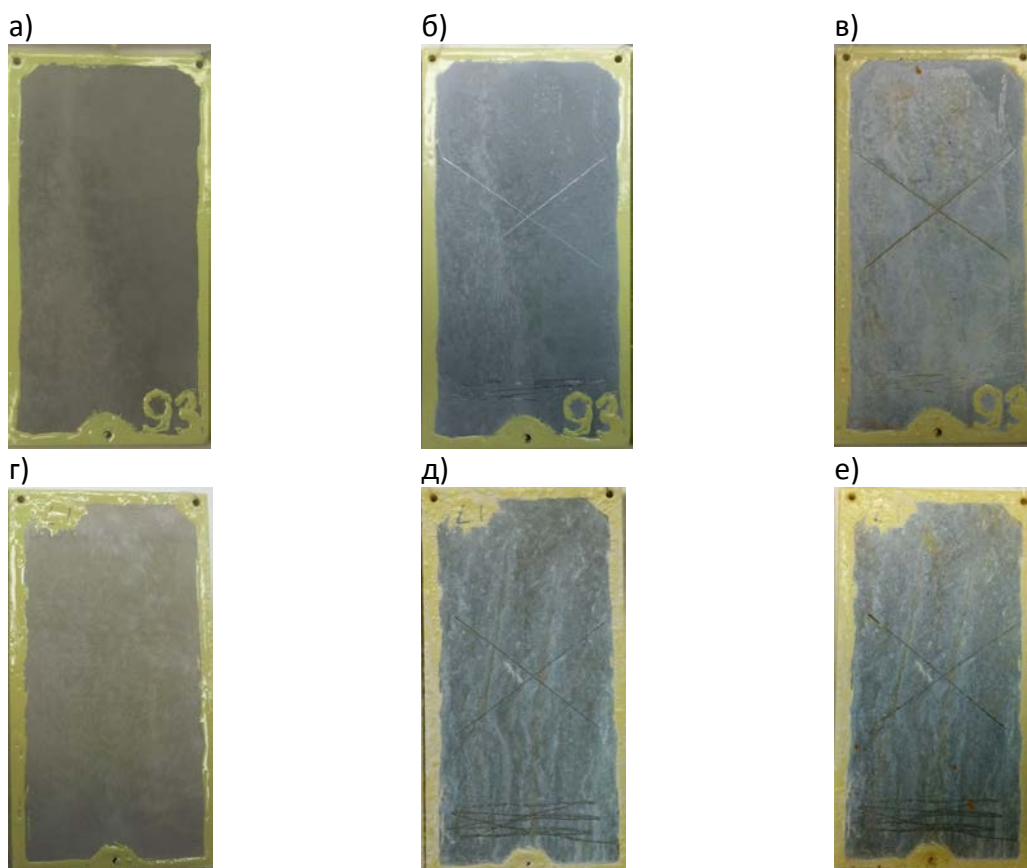


Рис. 1 – Результаты коррозионных испытаний в КСТ образцов с кадмиевым покрытием (а, б, в) и гальванотермическим покрытием (г, д, е): а, г – исходный вид; б, д – после 13000 ч; в, е – после 26000 ч.

Ускоренные коррозионные испытания в течении 26000 ч в КСТ как в кадмиевом, так и в гальванотермическом покрытиях начинают появляться продукты коррозии в прорезях, сделанных в покрытиях до стальной основы. Из рисунка 1 видно, что четырехслойное гальванотермическое покрытие, сформированное с учетом ограничений по максимальным значениям температуры и продолжительности термообработки, обладает высокой защитной способностью в КСТ: суммарно более 3-х лет (26000 ч), в том

числе с надрезом до стальной основы около 2-х лет (19000 ч). Эти результаты говорят о том, что гальванотермическое покрытие в среде хлоридов является анодным по отношению к стали, обладает низкой скоростью коррозии и по защитной способности сравнимо с кадмиевым покрытием.

Испытания в течение четырех с половиной лет экспозиции в условиях приморской зоны умеренного климата г. Геленджик (ГЦКИ) показали преимущество гальванотермических покрытий над кадмиевым покрытием. Кадмиевое покрытие не смогло защитить сталь в течение 4,5 лет в натуральных условиях приморской зоны теплого умеренного климата на стальных образцах отчетливо видны продукты коррозии стали более чем на 40 % поверхности (рисунок 2 а).

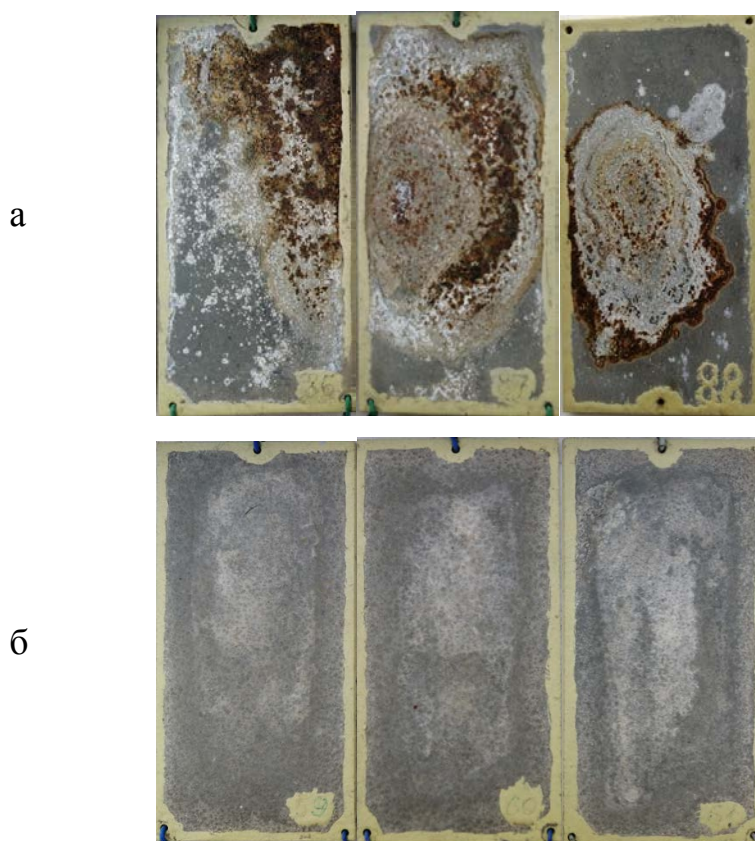


Рис. 2 – Внешний вид образцов из стали 30ХГСА после 4,5 лет экспозиции в ГЦКИ (г. Геленджик): а – кадмиевое покрытие; б – гальванотермическое покрытие

В тоже время на стальных образцах с гальванотермическим покрытием продукты коррозии стали вообще не обнаружены (рисунок 2 б).

В натуральных испытаниях в течение более семи с половиной лет экспозиции в атмосфере промышленной зоны умеренно холодного климата г. Москва (МЦКИ) появления продуктов коррозии стали (основы) не выявлено (рисунок 3)

Таким образом, по результатам как ускоренных, так и натуральных испытаний можно сделать вывод, что гальванотермическое покрытие обладает защитной способностью не меньшей, чем у кадмиевого покрытия аналогичной толщины.

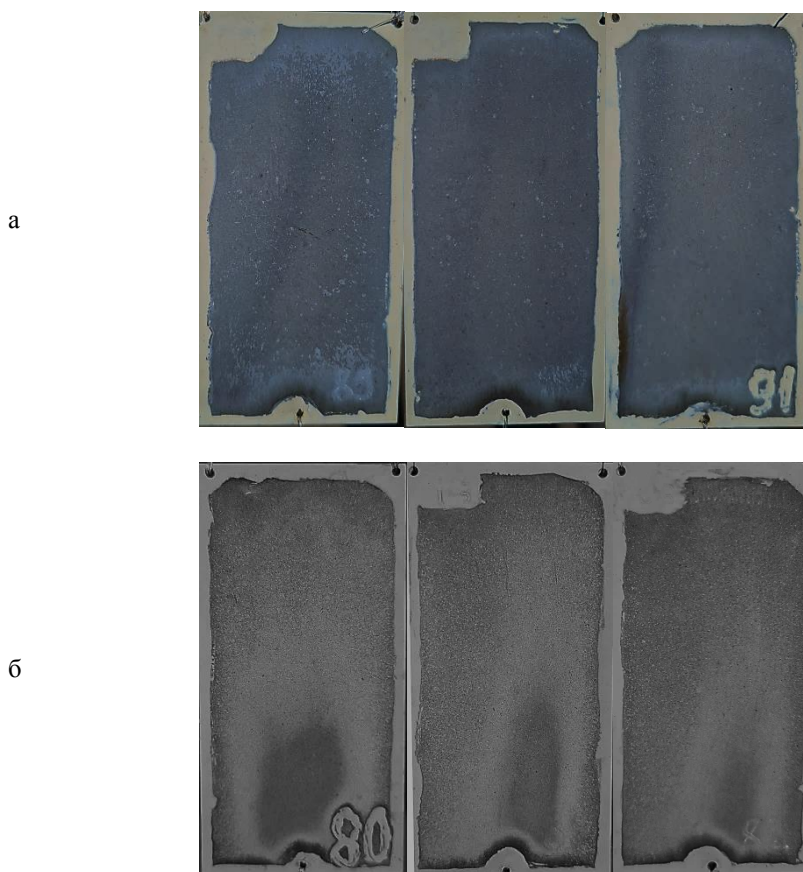


Рис. 3 – Внешний вид образцов после более 7,5 лет экспозиции в МЦКИ:
а – кадмиевое покрытие; б – гальванотермическое покрытие

Электрохимические исследования подтверждают анодный характер защиты гальванотермического покрытия системы цинк-олово в среде

хлоридов. На рисунке 4 представлено изменение во времени потенциала разомкнутой цепи (стационарного потенциала) оловянного, цинкового, кадмиевого и гальванотермического покрытия толщиной 6-9 мкм, сформированного при 150 °С, в 3 %-ном растворе NaCl. Из рисунка 4 видно, что стационарный потенциал гальванотермического покрытия на 0,5 В отрицательнее стационарного потенциала олова, на 0,25 В отрицательнее стационарного потенциала кадмия и очень близок к стационарному потенциалу цинкового покрытия. Это объясняется наличием в поверхностном слое высоко подвижных межузельных атомов цинка, которые легко ионизируются, переходя в виде ионов коррозионную среду [21].

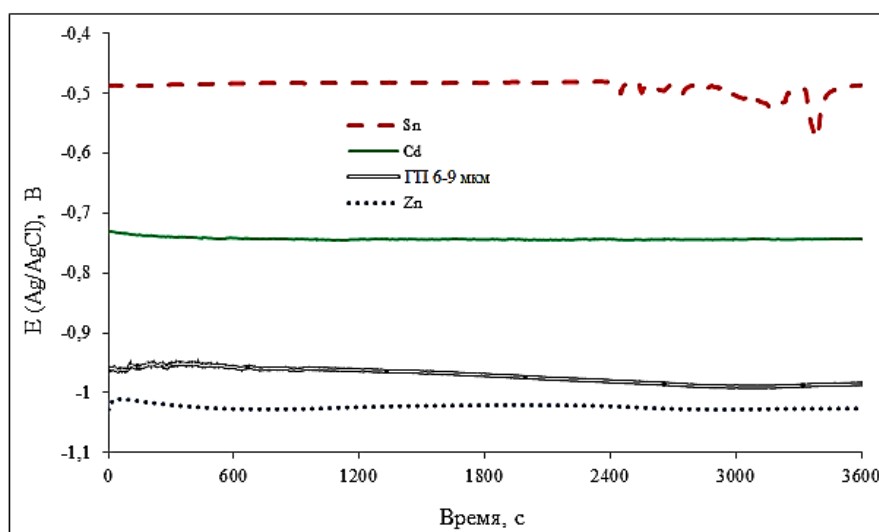


Рис. 4 – Изменение потенциала разомкнутой цепи оловянного, цинкового, кадмиевого и гальванотермического покрытия (ГП) толщиной 6–9 мкм, сформированного при 150 °С

Исходя из величины стационарного потенциала, близкого к цинковому, можно ожидать быстрое коррозионное разрушение гальванотермического покрытия. Однако коррозионные испытания в КСТ и ГЦКИ свидетельствуют об обратном. Для выяснения причины высокой защитной способности гальванотермического покрытия в среде хлоридов было исследовано изменение потенциала стальных образцов с гальванотермическим покрытием при наложении анодного тока.

На рисунке 5 представлено изменение потенциала при анодной плотности тока $1,0 \text{ мА/см}^2$ образцов на стали 30ХГСА с гальванотермическими покрытиями толщиной 6–9 мкм и 9–12 мкм. В гальваностатическом режиме при анодной плотности тока $1,0 \text{ мА/см}^2$ потенциал покрытия некоторое время соответствует потенциалу цинка, потом происходит резкий скачок в положительную сторону до потенциала олова, а затем плавно снижается в отрицательную сторону до потенциала стальной основы (рис. 5). При коррозионном процессе в силу большой подвижности межузельных атомов цинка в наружном слое доэвтектического сплава олова-цинк цинк легко выходит на поверхность покрытия, где ионизируется. Происходит обеднение наружного слоя покрытия цинком. В силу опять-таки большой подвижности межузельных атомов цинка и существенной пористости всего покрытия практически все атомы цинка не только из верхнего оловянного слоя, но и из ниже лежащих слоев цинка, диффундируя через оловянные слои, постепенно переходят в виде ионов в окружающую агрессивную среду. При этом слои олова в гальванотермическом покрытии служат своеобразным препятствием, фильтром, снижающим скорость подвода атомов цинка к агрессивной среде и, следовательно, замедляющим скорость коррозии всего гальванотермического покрытия [21]. Наступает момент, когда в гальванотермическом покрытии остаются только оловянные слои, вследствие чего потенциал покрытия сближается со стационарным потенциалом оловянного покрытия (рис. 5). Такой механизм коррозионного поведения подтверждается еще и тем, что при увеличении толщины первого слоя цинка увеличивается время до скачка потенциала в более положительную сторону при анодной поляризации (рис. 5 линия для гальванотермического покрытия толщиной 9–12 мкм).

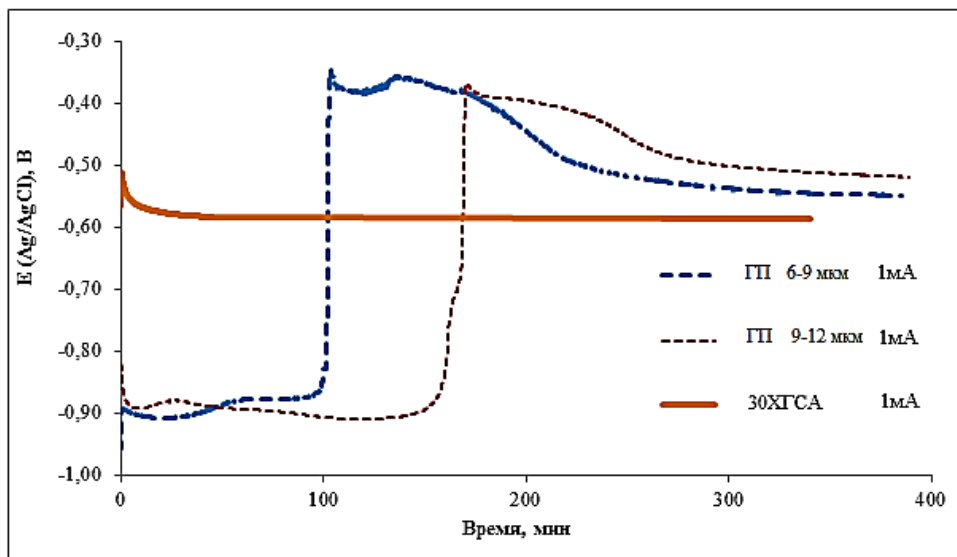


Рис. 5 – Изменение потенциала гальванотермических покрытий при анодной плотности тока $1,0 \text{ мА/см}^2$

Таким образом, высокая защитная способность гальванотермического покрытия объясняется низкой скоростью диффузии атомов цинка через слои олова в отличие от кадмиевого покрытия, у которого низкая скорость коррозии является следствием пассивации поверхности кадмия плотными и малорастворимыми продуктами его коррозии. Из-за низкой скорости диффузии атомов цинка через слои олова на поверхности гальванотермического покрытия практически отсутствуют продукты коррозии цинка в отличие от цинкового покрытия, поверхность которого очень быстро зарастает большим количеством объемных продуктов коррозии цинка.

Заключение

1. Разработанная технология получения гальванотермического покрытия толщиной 6–9 и 9–12 мкм может быть применена для защиты от коррозии во всеклиматических условиях деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных, взамен кадмиевого покрытия. Что позволит улучшить санитарно-гигиенические условия труда в гальванических цехах,

снизить экологическую опасность гальванического производства и продукции, содержащей гальванические защитные покрытия.

2. Коррозионные и электрохимические исследования показали, что гальванотермическое покрытие системы цинк-олово анодно по отношению к углеродистой стали и благодаря низкой скорости коррозии обладает высокой защитной способностью в среде хлоридов:

– в КСТ суммарно более 3-х лет (26000 ч), в том числе около 2-х лет (19000 ч) с надрезом до стальной основы, что соответствует защитной способности кадмиевого покрытия;

– в ГЦКИ (г. Геленджик) в течение 4,5 лет показано преимущество гальванотермических покрытий над кадмиевым покрытием.

Список литературы

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

2. Лаптев А.Б., Закирова Л.И., Деговец М.Л. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 2. Водородное охрупчивание и фрикционные характеристики // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4. С. 35–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-35-40.

3. Закирова Л.И., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Мовенко Д.А., Лаптев А.Б. Особенности формирования гальванотермического покрытия системы цинк-олово с высокой защитной способностью на деталях из углеродистых сталей // Коррозия: материалы, защита. 2021. № 11. С. 39–48. DOI:10.31044/1813-7016-2021-0-11-39-48.

4. Лаптев А.Б., Закирова Л.И., Загорских О.А., Павлов М.Р. Методы исследования процессов коррозионно-механического разрушения и наводороживания металлов (обзор) Часть 1. Исследование коррозионно-механического разрушения сталей // Труды ВИАМ. 2022. № 4. С. 118–130. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-118-130.
5. Способ нанесения комбинированного защитного покрытия на стальные детали; пат.2427671 Рос. Федерация; опубл. 27.08.2011.
6. Вячеславов П.М., Буркат Г.К. Пути экономии цветных и благородных металлов в гальванотехнике. Л.: ЛДНТП, 1985. 32 с.
7. Закирова Л.И., Лаптев А.Б. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 1. Морфология и коррозионная стойкость //Авиационные материалы и технологии. 2020. № 3 С. 37–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-37-46.
8. Ruimi M. and Guerbert-Jubert J.P. Protective coating for metal components. US Patent US5989735, Nov. 23, 1999.
9. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник в 2 т. / под ред. М.А. Шлугера, Л.Д. Тока. М.: Машиностроение, 1985. Т. 1. 240 с.
10. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1986. 112 с.
11. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галь И.Е. и др. Гальванотехника. М.: Металлургия. 1987. С. 484–485.
12. Weir John D. Corrosion resistant coating system and method. US Patent US6613452B2, Sent. 02, 2003.
13. Fukumoto Ryoichi, Inui Tsuneo, Kawamura Hiroaki, Kondo Yoshikazu, Nemoto Tadashi. Process for producing a thin tin and zinc plated steel sheet. CA Patent CA1211407A, Sent. 16, 1986.
14. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Демин С.А. Пути решения проблемы замены кадмиевого покрытия // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26. № 2. С.13–25.

15. Способ получения защитного покрытия; пат. 2606364 Рос. Федерация; опубл. 10.01.2017. (Каблов Е.Н., Виноградов С.С., Никифоров А.А., Закирова Л.И.).

16. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // Сталь. 2016. № 6. С. 70–81.

17. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В. Защита от коррозии углеродистых сталей. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 242–263. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-242-263.

18. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Балахонов С.В. Замена кадмия. Этап 1. Повышение защитной способности цинковых покрытий: термоиммерсионное и модифицированное покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4 (37). С. 53–60. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-53-60.

19. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Закирова Л.И. Замена кадмия. Этап 2 – заключительный. Гальванотермическое покрытие системы «цинк-олово» – реальная альтернатива кадмиевому покрытию // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3. С. 59–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-59-66.

20. ГОСТ 9.005-72. Допустимые и недопустимые контакты металлов. Общие требования. 27 с.

21. Виноградов С.С., д-р техн. наук, Никифоров А.А., Закирова Л.И., Вдовин А.И. Сравнительная оценка защитной способности гальванотермического покрытия системы цинк-олово и кадмиевого покрытия в среде хлоридов // Коррозия: материалы, защита. 2020. № 5. DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-5-21-29.

УДК 669.295

**ПОВЫШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК УСТАЛОСТИ
ПСЕВДО- β -ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT47 ПОСРЕДСТВОМ
УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ РЕЖИМА УПРОЧНЯЮЩЕЙ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

А.А. Ширяев¹, к.т.н.; Н.А. Ночовная¹, д.т.н.

**INCREASING THE FATIGUE BEHAVIOR OF THE METASTABLE β -
TITANIUM ALLOY VT47 BY IMPROVING THE MODE
OF HARDENING HEAT TREATMENT**

A. Shiryayev; N. Nochovnaya

hiryayev_aa84@mail.ru, nochovnaya_viam@mail.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

Для современного металловедения псевдо- β -титановых сплавов наиболее актуальны вопросы совмещения высокой технологической пластичности, высокого комплекса прочностных и ресурсных характеристик, в частности малоциклового усталости, при рациональной длительности проведения упрочняющей термической обработки.

Ключевые слова:

псевдо- β -титановые сплавы, листы, термическая обработка, микроструктура, механические свойства, сопротивление усталости

Annotation

For modern metal science of metastable β -titanium alloys, the most relevant issues are the combination of high technological plasticity, a high complex of strength and resource characteristics, in particular low-cycle fatigue, with a reasonable time of hardening heat treatment.

Keywords:

metastable β -titanium alloys, sheets, heat treatment, microstructure, mechanical properties, fatigue behavior

Реферат

В рамках настоящего исследования и по результатам анализа источников научно-технической информации показано, что уровень механических и эксплуатационных свойств псевдо- β -титановых сплавов тесно взаимосвязан с морфологией и топологией структурных составляющих, а также наличием структурных дефектов и неоднородностей.

По результатам проведенных исследований разработан режим упрочняющей термической обработки листов из сплава ВТ47, обеспечивающий однородный структурно-фазовый состав, высокий уровень и стабильность механических и эксплуатационных свойств. Оптимизация разработанного режима позволила сократить длительность проведения термической обработки на $\approx 30\%$ при сохранении высокого уровня механических и эксплуатационных свойств.

Report

Within the framework of this study and based on the results of the analysis of sources of scientific and technical information, it is shown that the level of mechanical and operational properties of metastable β -titanium alloys is closely interrelated with the morphology and topology of structural components, as well as the presence of structural defects and inhomogeneities.

Based on the results of the conducted research, a mode of hardening heat treatment of sheets alloy VT47 has been developed, providing a homogeneous structural and phase composition, a high level and stability of mechanical and operational properties. Optimization of the developed mode allowed to reduce the duration of heat treatment by $\approx 30\%$ while maintaining a high level of mechanical and operational properties.

Введение

Как известно, псевдо- β -титановые сплавы обладают рядом существенных преимуществ в сравнении с титановыми сплавами других групп: высокий уровень технологической пластичности при холодной деформации в закаленном состоянии, большая глубина прокаливаемости и относительно низкая требуемая скорость закалки, значительный эффект термического упрочнения, а также малая склонность к водородной хрупкости [1, 2, 3, 4]. Вместе с тем, сплавы данного класса характеризуются повышенной плотностью, более низкой жаропрочностью и термической стабильностью, а также недостаточно высоким для ряда условий эксплуатации уровнем сопротивления усталостному разрушению [5, 6].

Несмотря на достигнутые к настоящему моменту успехи, существует актуальная потребность управления в более широких пределах комплексом механических и эксплуатационных свойств (сопротивлением усталости, СРТУ) псевдо- β -титановых сплавов.

Традиционно, помимо усовершенствования химического состава, одним из основных путей увеличения служебных характеристик титановых сплавов является обеспечение регламентированного структурно-фазового состояния в полуфабрикатах. При этом для различных условий эксплуатации и групп деталей наиболее оптимальными могут быть различные типы структур – глобулярные, пластинчатые или бимодальные.

Общие взаимосвязи типа структуры и уровня механических и эксплуатационных свойств представлены в таблице 1.

Таблица 1

Общая характеристика механических свойств ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов [7]

Тип микроструктуры	Повышение свойств	Понижение свойств
Глобулярная (равноосная)	Прочность, пластичность, сопротивление зарождению усталостной трещины, предел выносливости, сопротивление малоциклового усталости	Вязкость разрушения, сопротивление росту усталостных трещин, ударная вязкость
Пластинчатая	Вязкость разрушения, сопротивление росту усталостной трещины, ударная вязкость, сопротивление ползучести, длительная прочность	Пластичность, прочность, сопротивление зарождению усталостной трещины, сопротивление усталости
Корзиночного плетения	Длительная прочность, предел ползучести, прочность	Предел выносливости, пластичность
Бимодальная	<i>Регулируя параметры бимодальной структуры можно получить широкий комплекс свойств в диапазоне от уровня, характерного для глобулярной, до уровня пластинчатой.</i>	

Вместе с тем, сложность выбора типа и параметров оптимальной структуры связана зачастую с неоднозначным их влиянием на различные эксплуатационные свойства, совокупность которых определяет общую работоспособность деталей. Решение данной проблемы, как правило, лежит на стыке достижения определенного компромисса между характеристиками, в наибольшей степени влияющими на надежность работы детали, остальными эксплуатационными свойствами и технологичностью

(экономичностью) процессов получения структурных состояний требуемого типа.

Подробно рассматривая сопротивление усталостному разрушению титановых сплавов, необходимо отметить значительное число факторов (как внутренних, так и внешних), оказывающих существенное влияние на получаемые результаты [8]. При $N = 10^3 \dots 10^4$ циклов влияние типа структуры (глобулярная/пластинчатая) на сопротивление МЦУ во многом неоднозначно.

Преимущества структур разного типа в зависимости от количества циклов при испытаниях на усталость во многом взаимосвязаны с механизмами зарождения и дальнейшего роста трещины усталости. Так, для малоциклового усталости характерно в первую очередь квазистатическое разрушение, в условиях, когда одновременно накапливаются макропластические деформации и усталостные повреждения.

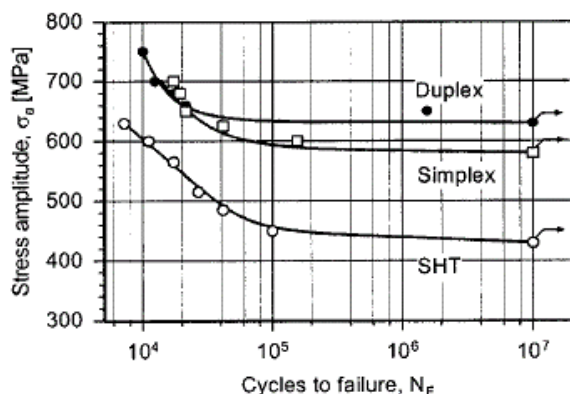
Применительно к типичным псевдо- β -титановым сплавам Ti-15-3 и Beta-C отмечено, что сопротивление усталостному разрушению (предел выносливости на базе 10^6 – 10^7 циклов) находится в прямо пропорциональной зависимости с пределом текучести, что также характерно и для $(\alpha+\beta)$ -сплавов, по крайней мере, в интервале значений предела текучести до 1100–1200 МПа [5].

Структурные неоднородности (в особенности зоны, свободные от выделений вторичной α -фазы) могут приводить к преимущественному зарождению в их объеме усталостных трещин, что заметно снижает предел выносливости сплава. Применение двухступенчатого старения, направленного на получение более однородного структурно-фазового состояния за счет более полного и равномерного выделения частиц вторичной α -фазы, обеспечивает повышение МнЦУ (10^6 – 10^7 циклов) сплава Beta-C на ≈ 50 МПа (рисунок 1а). Вместе с тем из представленных данных видно, что примененный режим двухступенчатой термической обработки

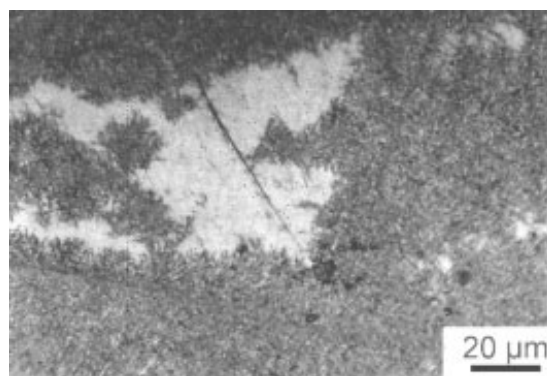
практически не обеспечил преимуществ в области малоциклового усталости ($\approx 2 \cdot 10^4$ циклов).

Присутствие на границах исходного β -зерна выделений или тонких пленок, т.н. «оторочек» зернограницной α -фазы, также ассоциируется со снижением сопротивления усталости за счет зарождения и роста усталостных повреждений преимущественно на границах β -зерен.

Для ряда псевдо- β -титановых сплавов также как и для сплавов $(\alpha+\beta)$ -класса отмечена тенденция к повышению усталостных характеристик с уменьшением размера первичного β -зерна, что в значительной степени ограничивает оптимальный температурный диапазон первой ступени упрочняющей термической обработки большинства псевдо- β -титановых сплавов.



а) характеристики сопротивления усталости ($R=-1$)



б) микроструктура, содержащая зону, свободную от выделений, и усталостную трещину внутри нее

Рис. 1 – Зависимость характеристик сопротивления усталости от режимов термической обработки и микроструктура титанового сплава Beta-C [Ошибка! Закладка не определена.]

Данная работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 9.2: Материалы на основе титана с регламентированной β структурой («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [9, 10].

Материалы и методы исследования

Исследования проведены на холоднокатаных листах толщиной 2,3 мм из высокопрочного псевдо- β -титанового сплава VT47 системы легирования Ti-Al-Mo-V-Cr-Fe, легированного иттрием [11, 12, 13, 14]. Холоднокатаные горячекатаные листы изготовлены в условиях промышленного производства ПАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА» из опытно-промышленного слитка диаметром 770 мм и массой 1550 кг, полученного путем тройного вакуумно-дугового переплава.

Термическую обработку проводили по экспериментальным режимам в вакуумных печах сопротивления, камерных и муфельных лабораторных печах в соответствии с требованиями нормативной документации. Механические свойства определены в соответствии с ГОСТ 1497, ГОСТ 10145, ГОСТ 11701 на универсальных испытательных машинах. Малоцикловую усталость определяли в соответствии с ГОСТ 25.502.

Образцы для исследования микроструктуры изготавливались по стандартной методике. Травление полированных микрошлифов осуществляли в реактиве на водной основе с содержанием 2,5 % (об.) плавиковой кислоты (HF) и 5 % азотной кислоты (HNO₃).

Металлографический анализ проводили методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии при увеличениях от 200 до 58000 крат.

Результаты экспериментов и их обсуждение

С учетом вышеописанных особенностей для псевдо- β -титановых сплавов можно сформулировать несколько потенциальных путей дополнительного повышения усталостных характеристик и, в частности, малоциклового усталости:

- 1) Оптимизация режимов термической обработки, направленная на предупреждение образования зон, свободных или обедненных выделениями вторичной α -фазы, и максимальное уменьшение структурной неоднородности сплавов в целом;
- 2) Предупреждение образования зернограничной α -фазы в виде т.н. «оторочки» при сохранении размеров первичного β -зерна в оптимальных пределах;
- 3) Повышение характеристик усталости за счет повышения уровня прочностных характеристик и в, частности предела текучести;
- 4) Формирование в сплаве бимодальных структур (глобулярно-пластинчатых), содержащих как первичную α -фазу различной морфологии, так мелкодисперсную ($\alpha+\beta$)-смесь с частицами вторичной α -фазы пластинчатой морфологии.

В рамках настоящих исследований для сплава ВТ47 были опробованы первые три подхода. С учетом проведенных авторами работы результатов структурных исследований и на основании анализа научно-технической литературы для сплава ВТ47 выбраны экспериментальные режимы упрочняющей термической обработки (УТО), направленные в первую очередь на повышение малоциклового усталости холоднокатаных листов, технологический цикл изготовления деталей из которых включает в себя холодную листовую штамповку и последующую закалку из β -области.

Задачей первого этапа настоящих исследований являлось установление влияния технологических параметров закалки на уровень и разброс значений механических свойств листов из сплава ВТ47 (таблица 2).

Экспериментальные режимы упрочняющей термической обработки образцов из сплава ВТ47

Шифр режима ТО	Режим ТО
ТОУ-0	<ul style="list-style-type: none">• Т_{пп}+190 °С, выдержка 30 минут, охлаждение с печью в вакууме;• Т_{пп}-290 °С, выдержка 12 часов, охлаждение с печью в вакууме;• Т_{пп}-230 °С, выдержка 24 часа, охлаждение с печью в вакууме.
ТОУ-1	<ul style="list-style-type: none">• Т_{пп}+20 °С, выдержка 30 минут, охлаждение с печью в вакууме;• Т_{пп}-290 °С, выдержка 12 часов, охлаждение с печью в вакууме;• Т_{пп}-230 °С, выдержка 24 часа, охлаждение с печью в вакууме.
ТОУ-2	<ul style="list-style-type: none">• Т_{пп}+20 °С, выдержка 2 часа, охлаждение с печью в вакууме;• Т_{пп}-290 °С, выдержка 12 часов, охлаждение с печью в вакууме;• Т_{пп}-230 °С, выдержка 24 часа, охлаждение с печью в вакууме.
ТОУ-3	<ul style="list-style-type: none">• Т_{пп}+190 °С, выдержка 30 минут, охлаждение с печью в вакууме до Т_{пп}+20 °С, выдержка 30 минут, охлаждение с печью в вакууме;• Т_{пп}-290 °С, выдержка 12 часов, охлаждение с печью в вакууме;• Т_{пп}-230 °С, выдержка 24 часа, охлаждение с печью в вакууме.
ТОУ-4	<ul style="list-style-type: none">• Т_{пп}+190 °С, выдержка 30 минут, охлаждение с печью в вакууме до Т_{пп}-290 °С, выдержка 12 часов, охлаждение с печью в вакууме;• Т_{пп}-230 °С, выдержка 24 часа, охлаждение с печью в вакууме.

При этом варьировались температура и время выдержки перед закалкой в вакууме (что в наибольшей степени соответствует условиям термической обработки применительно к промышленному крупногабаритному оборудованию), опробовано влияние двухступенчатой выдержки перед закалкой, а также охлаждение с печью до температуры 1-ой степени старения (режим ТОУ-4). С целью обеспечения наиболее однородной структуры за счет более гомогенного механизма распада метастабильной β -фазы выбрано длительное двухступенчатое старение, первая ступень которого направлена на реализацию распада β фазы через стадию формирования промежуточных фаз β и β' , выступающих в качестве центров зарождения частиц вторичной α -фазы.

Исследования механических свойств образцов из сплава ВТ47 (таблица 3) показали, что повышение температуры закалки до Т_{пп}+190 °С (режимы ТОУ-1 и ТОУ-0) приводит к незначительному снижению уровня

прочностных и пластических характеристик. Разброс по пределу прочности остается на близком уровне, но однородность пластических характеристик снижается, что, вероятно, обусловлено увеличением размеров исходного β -зерна и неоднородностью распределения закалочных вакансий и остаточных напряжений, вследствие градиента температур при ускоренном охлаждении садки с температуры закалки.

Таблица 3

Механические свойства сплава ВТ47 после УТО по экспериментальным режимам (лист х/к 2,3 мм, 6 образцов на точку, образцы продольные).

Режим ТО	Механические свойства при растяжении при 20 °С				
	σ_B , МПа	Разброс σ_B , отн. %	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	Разброс δ_5 отн. %
ТОУ-0	<u>1250-1300</u> 1280	3,9	<u>1170-1220</u> 1200	<u>10,0-12,5</u> 11,1	22,6
ТОУ-1	<u>1320-1360</u> 1340	3,0	<u>1230-1270</u> 1250	<u>11,0-12,5</u> 11,9	12,6
ТОУ-2	<u>1310-1320</u> 1310	0,8	<u>1220-1230</u> 1230	<u>12,0-13,5</u> 12,8	11,7
ТОУ-3	<u>1260-1300</u> 1280	3,1	<u>1180-1210</u> 1190	<u>10,5-15,0</u> 12,5	36,0
ТОУ-4	<u>1260-1280</u> 1270	1,6	<u>1180-1200</u> 1180	<u>12,0-14,0</u> 13,3	15,0

Применение двухступенчатой закалки с промежуточным охлаждением в печи до температуры второй ступени закалки и последующим охлаждением в вакуумной печи до комнатной температуры (режим ТОУ-3 сравнении с ТОУ-0) не оказывает влияния на уровень прочностных свойств (в том числе на разброс значений), приводит к явному повышению пластичности при увеличении разброса значений.

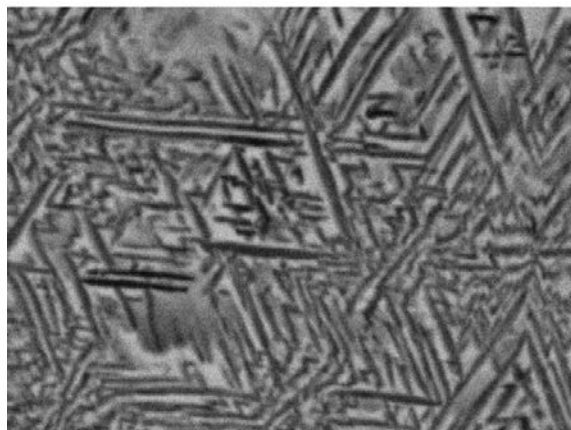
Увеличение времени выдержки при температуре $T_{пп}+20$ °С (режимы ТОУ-1 и ТОУ-2) сопровождается незначительным снижением прочностных характеристик, что может быть связано с ростом размеров первичного β -зерна и значительным снижением разброса по пределу прочности. При этом

растут характеристики пластичности при практически неизменно низком разбросе значений.

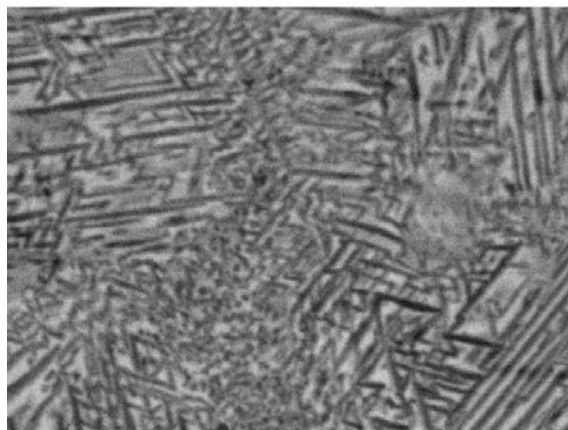
Охлаждение садки после высокотемпературной выдержки при $T_{пп}+190\text{ }^{\circ}\text{C}$ не до комнатной температуры, а непосредственно до температуры предварительной стадии старения (режимы ТОУ-4 и ТОУ-0) не оказывает влияния на уровень прочностных свойств сплава ВТ47, но заметно повышает их однородность. Для данного подхода характерны наиболее высокий уровень относительного удлинения при хороших значениях однородности распределения результатов.

Таким образом, по уровню и однородности значений механических свойств в качестве наиболее оптимальных режимов термической обработки можно выделить ТОУ-2 (традиционный режим закалки с увеличенным временем выдержки) и ТОУ-4 (охлаждение до температуры предварительного старения с повышенной температуры закалки).

Исследование тонкой структуры методом РЭМ образцов, прошедших термическую обработку по режиму ТОУ-2 (рисунок 2) показало наличие большого количества мелкодисперсных частиц вторичной α -фазы пластинчато-игольчатой морфологии, равномерно распределенных по телу β -зерна. Полученная структура в некотором роде подобна структуре «корзиночного плетения», при этом значительная часть пластинчатых выделений имеет преимущественную направленность внутри зерен и субзерен с углом $\approx 60^{\circ}$. Некоторые частицы или скопления частиц имеют «треугольную» или «V-образную» морфологию, описанные более подробно в ряде работ [15, 16].



а) увеличение $\times 40000$



б) увеличение $\times 40000$

Рис. 2 – Микроструктура листов из сплава ВТ47 после упрочняющей термической обработки по режиму ТОУ-2 (РЭМ)

Для проведения дальнейших исследований сплава ВТ47 выбран режим ТОУ-2. В качестве одного из преимуществ следует отметить, что при проведении высокотемпературной ступени обработки в вакуумных печах не требуется применение аргона, так как при данной температуре отсутствует риск вакуумного растравления границ зерен. В случае применения печей с воздушной атмосферой выбранная температура позволяет уменьшить толщину образующихся альфированных и газонасыщенных слоев, что позволяет сократить время пребывания металла в растворах при травлении и снизить риск их наводороживания. Это особенно актуально для тонколистовых полуфабрикатов.

Необходимо отметить, что примененные технологические параметры старения характеризуются значительной длительностью, что существенно повышает трудоемкость термической обработки и стоимость изготовления деталей в целом. Для решения задачи рационального снижения длительности старения были проведены исследования структуры и механических свойств образцов, термически обработанных по скорректированным режимам (таблицы 4, 5, 6).

Таблица 4

Экспериментальные режимы упрочняющей термической обработки образцов из сплава ВТ47

Шифр режима ТО	Режим ТО
ТО-0	<ul style="list-style-type: none"> Т_{пп}+20 °С, выдержка 2 часа, охлаждение с печью в вакууме
ТО-0/2	<ul style="list-style-type: none"> Т_{пп}+20 °С, выдержка 2 часа, охлаждение с печью со скоростью 3 °С/мин
ТОβ-1	<ul style="list-style-type: none"> Т_{пп}+20 °С, выдержка 2 часа, охлаждение с печью в вакууме; Т_{пп}-310 °С, выдержка 2 часа, охлаждение на воздухе.
ТОβ-1/2	<ul style="list-style-type: none"> Т_{пп}+20 °С, выдержка 2 часа, охлаждение с печью со скоростью 3 °С/мин (до 400°С); Т_{пп}-310 °С, выдержка 2 часа, охлаждение на воздухе.
ТОβ-2	<ul style="list-style-type: none"> Т_{пп}+20 °С, выдержка 2 часа, охлаждение с печью в вакууме; Т_{пп}-310 °С, выдержка 5 часов, охлаждение на воздухе.
ТОβ-3	<ul style="list-style-type: none"> Т_{пп}+20 °С, выдержка 2 часа, охлаждение с печью в вакууме; Т_{пп}-310 °С, выдержка 10 часов, охлаждение на воздухе.
ТОβ-2/У	<ul style="list-style-type: none"> Т_{пп}+20 °С, выдержка 2 часа, охлаждение с печью в вакууме; Т_{пп}-310 °С, выдержка 5 часов, охлаждение на воздухе; Т_{пп}-230 °С, выдержка 14 часов, охлаждение на воздухе.
ТОβ-3/У	<ul style="list-style-type: none"> Т_{пп}+20 °С, выдержка 2 часа, охлаждение с печью в вакууме; Т_{пп}-310 °С, выдержка 10 часов, охлаждение на воздухе; Т_{пп}-230 °С, выдержка 14 часов, охлаждение на воздухе.

Таблица 5

Механические свойства сплава ВТ47 после УТО по экспериментальным режимам (лист х/к 2,3 мм, 4-5 образцов на точку)

Режим ТО	Механические свойства при растяжении при 20°С				
	мин-макс среднее				
	σ _в , МПа	Разброс σ _в , %	σ _{0,2} , МПа	δ ₅ , %	Разброс δ ₅ отн. %
ТОβ-2/У2	продольные				
	1280	0	1200	$\frac{12,5-13,5}{13,0}$	7,7
	поперечные				
	$\frac{1300-1310}{1310}$	0,8	1240	$\frac{11,0-13,5}{12,3}$	20,4
ТОβ-3/У2	продольные				
	$\frac{1290-1300}{1300}$	0,8	$\frac{1210-1220}{1220}$	$\frac{10,5-12,5}{11,0}$	18,2
	поперечные				
	$\frac{1300-1310}{1300}$	0,8	$\frac{1210-1220}{1210}$	$\frac{10,0-11,5}{10,8}$	13,9

Таблица 6

Характеристики длительной работоспособности образцов из сплава ВТ47 после УТО
(лист х/к 2,3 мм, продольные образцы)

Режим ТО	Механические свойства при растяжении			
	Предел длительной прочности ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)		Малоцикловая усталость (МЦУ) на базе $N=2 \cdot 10^4$ циклов ($R_{\sigma} = 0,1$; $f = 4$ Гц, $Kt=1,1$; $T=20^{\circ}\text{C}$)	
ТОβ-3/У2	Напряжение, МПа	Время (до разрушения), ч	σ_{\max} , МПа	Кол-во циклов, N
	1070	100	900	$\frac{21250-36100}{28675}$

Анализ механических свойств образцов сплава ВТ47, термически обработанных по скорректированным режимам, показал, что одновременное сокращение времени выдержки на обеих ступенях старения (режимы ТОβ-2/У2 и ТОУ-2) приводит к незначительному снижению прочностных характеристик при неизменном уровне пластичности. Для данного режима обработки отмечена незначительная анизотропия механических свойств.

Применение режима обработки с сокращенным временем выдержки преимущественно на второй ступени старения позволяет обеспечить практически полное отсутствие анизотропии как по прочностным, так и пластическим свойствам. Для данного режима характерен очень близкий уровень прочностных характеристик в сравнении с режимом ТОУ-2 и низкий разброс значений. При этом наблюдается незначительное снижение уровня пластических характеристик при удовлетворительном разбросе фактических значений.

Анализ результатов усталостных испытаний и характеристик длительной прочности показал, что применение выбранного режима термической обработки ТОβ-3/У2 обеспечивает по сравнению с традиционным режимом УТО (по схеме «β-закалка → одноступенчатое старение») повышение предела прочности при 20°C на 70 МПа, длительной прочности при 350°C на 130 МПа и малоцикловой усталости на 250 МПа.

Количественные металлографические исследования позволили установить параметры первичного β -зерна после УТО по выбранному режиму (ТО β -3/У2): ср. диаметр $79,1 \pm 1,6$ мкм, ср. длина $93,3 \pm 1,9$ мкм, ср. ширина $64,9 \pm 1,4$ мкм. Исходя из сведений, представленных в научно-технической литературе, и собственных исследований сплава ВТ35 характерный для исследуемой в настоящей работе структуры размер первичного- β зерна позволяет обеспечить после УТО высокопрочное структурно-фазовое состояние ($\sigma_b \approx 1350$ МПа) с требуемым уровнем пластичности.

Исследование тонкой структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 3) показало, что наблюдаемая структура идентична по типу и морфологии структуре после режима ТОУ-2, исследованной методом растровой электронной микроскопии.

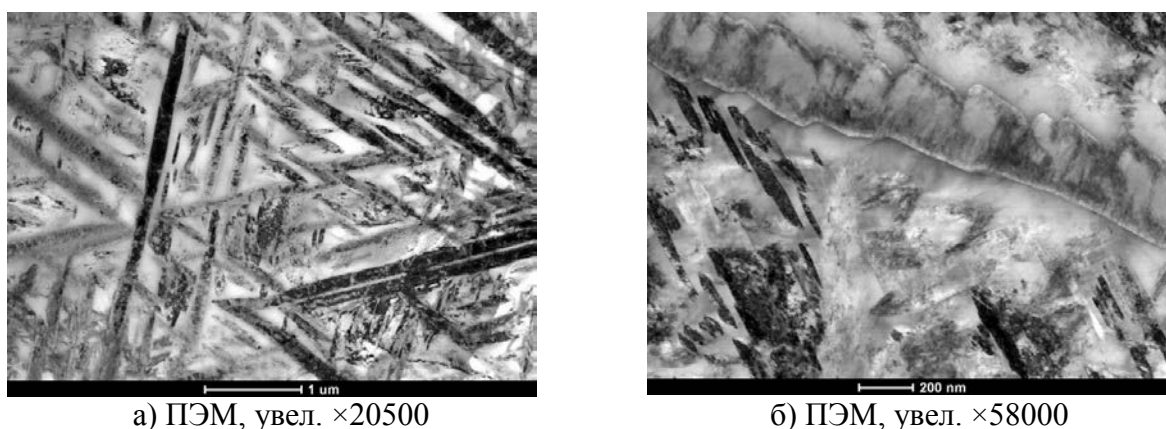


Рис. 3 – Микроструктура листов из сплава ВТ47 после упрочняющей термической обработки по режиму ТО β -3/У2 (ПЭМ)

Для микроструктуры характерно наличие большого количества мелкодисперсных частиц вторичной α -фазы пластинчато-игольчатой морфологии, равномерно распределенных по телу β -зерна. Размеры вторичных выделений α -фазы пластинчатой морфологии варьируются в достаточно широком диапазоне: их длина достигает 8 мкм, а ширина – 0,3 мкм. «Оторочка» зернограничной α -фазы наблюдается лишь на

незначительной части границ зёрен и характеризуется малой толщиной (не более $\approx 0,3$ мкм).

Выбранный по результатам исследований режим упрочняющей термической обработки ТО β -3/У по сравнению с исходным режимом ТОУ-2 характеризуется более низкой трудоемкостью (на ≈ 30 %) за счет сокращения длительности второй ступени старения. Выбранный режим по сравнению с аналогичным режимом, разработанным для зарубежного псевдо- β -титанового сплава Beta C, помимо снижения длительности (на $\approx 30\%$) [17] применительно к листам характеризуется менее жесткими требованиями к термическому оборудованию для вакуумной обработки, а в случае проведения УТО на воздухе время последующего травления для удаления газонасыщенных слоев может быть существенно сокращено, что снижает риск развития водородной хрупкости.

При этом обеспечивается высокий комплекс механических и усталостных характеристик, отсутствие анизотропии механических свойств, низкий разброс значений прочностных характеристик при высокой однородности пластических свойств.

Заключение

Показано, что уровень механических и эксплуатационных свойств псевдо- β -титановых сплавов тесно взаимосвязан с морфологией и топологией структурных составляющих: размер, морфология, однородность распределения и топология частиц вторичной α -фазы, наличие дефектов и неоднородностей структуры.

Выявлен комплекс технологических и структурных факторов, по результатам исследований разработан режим упрочняющей термической обработки листов из псевдо- β -титанового сплава VT47, обеспечивающий однородный структурно-фазовый состав, высокий уровень и стабильность механических и эксплуатационных свойств.

Оптимизация разработанного режима термической обработки позволила сократить длительность его проведения на $\approx 30\%$ по сравнению с исходным, а также по сравнению с режимом зарубежного псевдо- β -титанового сплава Beta C при сохранении высокого уровня механических свойств и малоциклового усталости ($\sigma_B=1290-1310$ МПа, $\delta_5=10,0-12,5$ %, $\sigma_{100}^{350} = 1070$ МПа, $\sigma_{\max} (N=2 \cdot 10^4 \text{ ц}) = 900$ МПа).

Список литературы

- 1) Панин П.В., Ночовная Н.А., Каблов Д.Е., Алексеев Е.Б., Ширяев А.А., Новак А.В. Практическое руководство по металлографии сплавов на основе титана и его интерметаллидов: учебное пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. – М.: ВИАМ, 2020. 200 с. [ISBN: 978-5-905217-61-6].
- 2) Моисеев В.Н. Бета-титановые сплавы и перспективы их развития // МиТОМ. 1998. № 12. С. 11–14.
- 3) Kolli R.P., Devaraj A. A review of metastable beta titanium alloys // Metals. 2018. V. 8. P. 1–41.
- 4) Boyer R. Aerospace applications of beta titanium alloys // JOM. 1994. №6. P. 20–23.
- 5) Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications / Ed. by Leyens C., Peters M. Wiley–VCH, Germany. 2003. 513 p.
- 6) Bania P. Next Generation Titanium Alloys for Elevated Temperature Service // ISIJ International. 1991. Vol. 31. № 8. P. 840-847.
- 7) Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник. М.: ВИЛС–МАТИ. 2009. 520 с.
- 8) Александров В.К., Аношкин Н.Ф., Белозеров А.П. Полуфабрикаты из титановых сплавов // М.: ВИЛС, 1996. 581 с.
- 9) Дзунович Д.А., Алексеев Е.Б., Панин П.В., Лукина Е.А., Новак А.В. Структура и свойства листовых полуфабрикатов из деформируемых интерметаллидных титановых сплавов разных классов // Авиационные

материалы и технологии. 2018. № 2(51). С. 17–25. [DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-17-25].

10) Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту, 2017. № 5-6. С. 40–44.

11) Высокопрочный сплав на основе титана и изделие, выполненное из высокопрочного сплава на основе титана: пат. 2569285 Рос. Федерация. №2014153690/02; заявл. 29.12.2014; опубл. 20.11.2015 Бюл. № 32.

12) Каблов Е.Н., Ночовная Н.А., Ширяев А.А., Давыдова Е.А. Исследование структурно-фазовых превращений в псевдо- β -титановых сплавах и влияния скорости охлаждения с температуры гомогенизации на структуру и свойства сплава ВТ47. Часть 1 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2020. № 6-7. Ст.01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 02.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-3-10.

13) Каблов Е.Н., Ночовная Н.А., Ширяев А.А., Давыдова Е.А. Исследование структурно-фазовых превращений в псевдо- β -титановых сплавах и влияния скорости охлаждения с температуры гомогенизации на структуру и свойства сплава ВТ47. Часть 2 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2020. № 8. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 02.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-11-19.

14) Конокотин С.П., Яцюк И.В., Добрынин Д.А., Азаровский Е.Н. Влияние иттрия на качество литых заготовок из сплавов на основе алюминия // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2020. № 3. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 27.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-30-40.

15) Miyano N., Norimura T., Inaba T., Amezama K. Reasons for Formation of Triangular Precipitates in Ti–15V–3Cr–3Sn–3Al Titanium Alloy // Materials Transactions. 2006. Vol. 47. № 2. P. 341–347.

16) Dehghan-Manshadi A., Dippenaar R.J. Development of α -phase morphologies during low temperature isothermal heat treatment of a Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr alloy // Materials Science and Engineering A. 2011. Vol. 528. P. 1833–1839.

17) Schmidt P., El-Chaikh A., Christ H.-J. Effect of Duplex Aging on the Initiation and Propagation of Fatigue Cracks in the Solute-rich Metastable β Titanium Alloy Ti 38-644 // Metallurgical And Materials Transactions A. 2011. Vol. 42A. P. 2652–2667.

УДК 661.179: 62-03

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И БИОКОМПОЗИТОВ

В.А. Гаврилова¹; А.Г. Дубовская¹; Е.А. Пороховинова¹;
Т.В. Шеленга¹; А.В. Павлов¹; С.В. Григорьев¹; Л.П. Подольная¹;
Н.Г. Конькова¹; Н.В. Кишлян¹; Н.Б. Брач¹
V.A. Gavrilova¹, doctor of sciences; A.G. Dubovskaya¹, Phd;
E.A. Porokhovinova¹, doctor of sciences; T.V. Shelenga¹, Phd,
A.V. Pavlov¹; S.V. Grigoryev¹, Phd; L.P. Podolnaya¹, Phd.;
N.G. Konkova¹; N.V. Kishlan¹, Phd; N.B. Brutch¹, doctor of sciences

v.gavrilova@vir.nw.ru; a.dubovskaya@vir.nw.ru; e.porokhovinova@vir.nw.ru;
t.shelenga@vir.nw.ru; a.pavlov@vir.nw.ru; s.grigoriev@vir.nw.ru;
l.podolnaya@vir.nw.ru; n.konkova@vir.nw.ru; n.rishlan@vir.nw.ru;
n.brutch@vir.nw.ru

¹*Федеральный исследовательский центр Всероссийский Институт Генетических Ресурсов Растений им. Н.И. Вавилова (ВИР)*

Аннотация

Применение растительного сырья в производстве смазочных материалов и биокomпозитов представляется перспективным, так как является возобновляемым и биоразлагаемым ресурсом. В коллекции ВИР собраны образцы масличных и прядильных культур, перспективные для использования в таких производствах.

Ключевые слова:

смазочные материалы, возобновляемые ресурсы, биокomпозиты

Abstract

The use of plants raw materials in the production of lubricants and biocomposites seems to be promising, as they are renewable and biodegradable resources. The VIR collection contains accessions of oilseeds and fiber crops that are promising for use in such industries.

Keywords:

lubricants, renewable resources, biocomposites

Реферат

Развитие промышленности и рост потребления ведут ко все большему истощению ресурсов и загрязнению окружающей среды. В этой связи перспективным является использование в производстве возобновляемых источников сырья, а также разработка биоразлагаемых материалов. Этим требованиям в полной мере отвечают продукты сельскохозяйственного производства. Растительные масла определенного химического состава, а также продукты их переработки могут быть успешно использованы в производстве смазочных материалов. Волокно лубяных культур, а также хлопчатника применяется при создании разного рода композиционных материалов.

Интенсивное развитие промышленности наряду с повышением качества жизни людей ведет к разрушению и загрязнению природы нашей планеты. В связи с этим, особое значение приобретает введение в промышленное производство инновационных технологий, основанных на использовании возобновляемых и экологически чистых источников сырья и энергии. К таким источникам относятся, в частности, продукты сельскохозяйственного производства. К перспективным сферам использования растительного сырья относятся, в частности, производство смазочных материалов и различного рода биокompозитов.

Растительные масла в качестве смазочных материалов или добавок к минеральным маслам.

Использование в промышленности масел растительного происхождения имеет большое значение для улучшения экологической ситуации, так как подобные материалы являются биоразлагаемыми и продукты их распада не наносят вред окружающей среде. Растительное масло – это возобновляемый ресурс, что также способствует сохранению природы. Кроме того, для производственных посевов можно использовать химически загрязненные земли, которые будут активно очищаться благодаря выносу растениями вредных веществ. (Многие виды, включая масличные культуры подсолнечник, лен, сафлор и пр. являются аккумуляторами тяжелых металлов.)

В РФ возможность использования растительных масел в производстве смазочных материалов изучается более 20 лет. Показана принципиальная возможность и высокая эффективность использования рапсового масла и продуктов его химического облагораживания в качестве смазочных материалов (или их компонентов) различного функционального назначения (редукторные, моторные – для двухтактных бензиновых двигателей (ДТБД), а также масел специального назначения – СОТС для металлообработки, смазочно-формовочной жидкости для литейных форм [1].

Растительные масла – это триглицериды, полные сложные эфиры глицерина и одноосновных жирных кислот, как насыщенных (стеариновой, пальмитиновой), так и ненасыщенных (олеиновой, линолевой и пр.). В маслах также присутствуют свободные кислоты (а иногда и спирты), мыла, фосфатиды, витамины, красящие и слизистые вещества. Специфический состав таких продуктов у разных растений обуславливает их уникальные свойства как смазочных материалов. Входящие в состав растительных масел жирные кислоты действуют как поверхностно-активные вещества (ПАВ), их

сложные эфиры образуют смазочную пленку на поверхности трения, жирные спирты выступают в роли своеобразных растворителей [1].

По отдельным физико-химическим характеристикам эти масла соответствуют нефтяным, а по индексу вязкости и температурам вспышки и застывания (за исключением пальмового) значительно превосходят их [2]. Критическая нагрузка рапсового, подсолнечного, кукурузного, оливкового и арахисового масел достигает 790 Н. Рапсовое и подсолнечное масла также превосходят остальные по нагрузке сваривания, достигающей 2000 Н и 1580 Н соответственно. Эти показатели формируются за счет высокого (более 50%) содержания в нем олеиновой кислоты.

Особенно интересными свойствами обладает масло клещевины – касторовое [3]. Оно плотное, вязкое, невысыхающее, с низкой температурой застывания (-18° -22 °С). Масло растворяется в спирте, но не растворяется в нефти, бензине; не взаимодействует с резиной и при сгорании не оставляет остатка. Основу касторового масла составляет рецинолевая кислота (более 80 %). Она отличается высокой молекулярной массой, низкой температурой плавления (5 °С). Эти свойства масла клещевины делают его незаменимой смазкой для моторов, работающих в тяжелых условиях: в ракетных двигателях и ракетной технике, в районах крайнего Севера, в точных приборах и часах, гидротормозной жидкости.

Исследования показали, что растительные масла хорошо сочетаются между собой и с нефтяными маслами. Смешивая высоковязкое касторовое масло с другими маслами, можно получать продукты различной вязкости. Так, смешением в разных соотношениях хлопкового и касторового масел получены растительные масла вязкостью 8, 10, 12, 14, 16 и 18 мм²/с при 100 °С. [2].

В коллекции ВИР собрано более 20 тыс. образцов различных масличных культур. В течение нескольких десятилетий жирнокислотный состав масла их семян изучали с помощью газо-жидкостной хроматографии.

Накопленные данные позволяют выделить генотипы с различным составом масла пригодного, в том числе, и для производства смазочных масел (табл. 1, 2). Они представляют собой разнообразный исходный материал для целенаправленной селекции на получение технических масел с заданными свойствами. Кроме того, выявлено значительное внутривидовое разнообразие состава масла ряда масличных культур, что позволяет изучать наследование и структуру генов, контролирующих синтез жирных кислот [4, 5].

Таблица 1

Содержание основных жирных кислот в маслах, выделенных из образцов коллекции ВИР

№ Каталога ВИР	Название	Происхождение	Место и год изучения	Жирные кислоты, % от суммы															
				12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	20:2	22:0	22:1	22:2	24:0	24:1
Подсолнечник (<i>Helianthus annuus</i> L.)																			
1942	ВНИИМК 8931	РФ, Краснодар	Краснод.кр. 2016	0,12	10,90	0,04	5,70	21,93	60,40	10,90	0,05	0,94	-	0,02					
3599	RIL 130	Франция	Краснод.кр. 2016	0,25	2,86	0,05	3,12	86,40	6,59	2,86	0,07	0,26	-	0,62					
Лен (<i>Linum usitatissimum</i> L.)																			
гк-2	л-1 из к-48	Россия	Ленингр. обл. 2011			4		3	19	15	60								
гк-163	л-2-1 из к-726 Солецкий кряж	Псковская обл.	Ленингр. обл. 2011			7		3	28	19	43								
гк-523	л-8-1 из и-595808 Linola	Канада	Ленингр. обл. 2011			6		4	17	67	6								
Арахис (<i>Arachis hypogaea</i> L.)																			
172	Мстный	Бразилия	Узбекистан 1966			11,2		2,2	39,0	41,9		1,3	1,7	2,8					
322	Ташкентский	Узбекистан	Узбекистан 1966			11,7		3,2	40,3	39,4		1,1	3,5	0,8					
555		Индия	Краснод.кр. 2016		0,01	8,5	0,1	2,2	53,3	27,4		0,06	1,2	1,4					
Сафлор (<i>Carthamus tinctorius</i> L.)																			
21		Афганистан	Краснод.кр., 2001			9,3		1,9	19,9	68,9									
262	Милютинский 114	Узбекистан	Краснод.кр., 2001			8,1		1,7	14,3	75,9									
Кунжут (<i>Sesamum indicum</i> L.)																			
775	Местный	Узбекистан	Узбекистан 1967			10,2		5,7	39,8	40,0	0,5	0,5	0,2		3,0				
865	Белосемянный М-7	Иран	Узбекистан 1967			9,8		5,5	40,0	44,0	0,5	0,4	0,2		0,7				
901	Местный	Таджикистан	Узбекистан 1967			11,0		5,1	40,6	41,2	0,3	1,7							
Рапс (<i>Brassica napus</i> ssp. <i>oleifera</i> Metzg.)																			
4765	Lenora	Германия	Адыгья 2009	0,06	0,00	4,00	0,10	0,90	21,40	10,40	1,80	0,50	9,90	0,00	0,30	50,40	-	0,20	0,00
5460	Гермес	Белоруссия	Тамбовск. обл., 2017	0,05	0,01	2,82	0,06	2,61	70,72	18,14	3,86	0,35	0,87	0,04	0,18	0,17	-	0,07	0,06
Рыжик (<i>Camelina sativa</i> L.)																			
170		Москва	Адыгья, 1988			6,7		2,0	15,7	19,3	35,3	0,0	16,1	1,9		2,1			
253		Пензенская обл.	Адыгья, 1988			5,4		2,2	14,0	17,3	40,9	0,8	13,9	1,4		3,1			
519		Германия	Адыгья, 1989			6,2		2,3	15,4	20,5	33,0	1,8	14,1	1,9		3,2			
Индау (<i>Erucasativa</i> L.)																			
327		США	Тамбовск. обл., 1999	-	-	5,9	-	0,6	11,0	10,1	12,6	0,5	10,3	0,6	-	46,8	0,2	1,4	-
			Ленингр. обл., 1999	-	-	3,5	-	0,8	9,5	7,6	12,3	0,7	7,4	0,5	-	55,1	0,4	2,2	-
Горчица сарептская (<i>Brassicajuncea</i> L.)																			
2881	Местный	Волгоградск. обл.	Киевская обл., 1977	-	-	2,6	-	1,3	21,9	20,5	13,5	-	15,9	-	1,8	20,7	-	-	-
3979	Местный	Индия	Киевская обл., 1977	-	-	2,2	-	1,1	12,5	17,2	12,3	-	9,7	-	0,1	41,0	-	-	-
Крамбе (<i>Crambe abyssynica</i> L.)																			
5	ВНИИМК 57	Краснод. кр.	Киевская обл., 1973	-	-	2,3	0,8	1,24	12,4	11,6	9,7	-	4,7	-	-	52,3	1,95	2,9	-
			Ленингр. обл., 1973	-	-	1,7	0,2	0,77	7,1	8,2	8,9	-	3,5	-	-	69,5	следы	следы	-
1	местный	Воронежск. обл.	Киевская обл., 1973	-	-	2,8	1,3	1,47	14,5	11,6	8,7	-	5,8	-	-	49,0	2,11	2,8	-
			Ленингр. обл., 1973	-	-	1,7	0,3	0,62	15,1	7,7	8,0	-	3,2	-	-	63,1	следы	следы	-

Примечание. « - » жирную кислоту не определяли. С_{12:0} Лауриновая жирная кислота, С_{14:0} Миристиновая, С_{16:0} Пальмитиновая, С_{16:1} Пальмитолеиновая, С_{18:0} Стеариновая, С_{18:1} Олеиновая, С_{18:2} Линолевая, С_{18:3} Линоленовая, С_{20:0} Арахидиновая, С_{20:1} -Эйкозеновая, С_{22:0} Бегеновая С_{22:1} эруковая, С_{22:2} Доказадиевая, С_{24:0} Лигноцеридовая, С_{24:1} Невроновая

Содержание жирных кислот в масле клещевины (Краснодарский край, 1980)

№	№ по каталогу	Сорт	Происхождение	Год репродукции	Жирные кислоты, % от их суммы							
					C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:1	Рицинолевая	Диоксистеариновая
1	936	ВНИИМК 165 (стандарт)	Краснод. край	1969	1,5	1,6	4,2	6,4	0,8	0,6	84,9	-
2				1971	1,3	1,9	4	5,6	1,5	0,9	84,4	0,4
3				1972	1,1	1,2	3,9	5,2	1,4	0,4	86,8	-
4	896	Гибрид ранний	Краснод. край	1970	1,4	1,4	2,8	5	1,3	0,8	87,5	0,2
5				1972	1,3	1,3	3,9	5,5	0,9	0,8	86,4	-
6	935	Донская 39/44	Краснод. край	1969	1,1	1,4	4,3	5,1	1,1	0,4	86,4	-
7	893	Сангвинеус 98	Краснод. край	1971	1,7	1,9	3,7	4,7	1,1	2,8	82,5	0,9
8	1152	Червоная	Краснод. край	1969	1,1	1,3	4	4,7	0,6	0,5	87,8	-
9	1153	Совхозная	Краснод. край	1969	1,1	1,6	4,3	4,5	0,7	0,5	87,3	-
10	1181	Ш-2	Башкирская АССР	1970	1,1	0,8	4,7	5,3	1,2	0,3	86,4	0,3
11	1231	Местный	Алжир	1972	1,1	1,6	4,6	5,2	0,5	0,5	86,5	-
12				1973	1,2	1,7	4,3	5,5	0,8	0,6	85,9	-
13	1251	Местный	Судан	1972	1,5	1,5	6,9	8	0,8	0,4	80,8	-
14	1252	Местный	Судан	1971	1,2	1,3	4,2	5,4	0,6	0,5	86,6	-
15				1972	1,3	1,5	4,4	5	1	0,6	86,5	-
16	1173	Местный	Уганда	1969	1,3	1,4	4,7	5,9	0,6	0,5	85,1	-
17				1972	1,3	1,4	6,3	5	0,5	0,7	84,7	-
18	1171	Местный	Уганда	1969	1,2	1,2	4,8	5,3	0,5	0,5	86,4	-
				1971	1	1,1	3,5	5,2	0,6	0,5	87,8	-

Примечание. C_{16:0} Пальмитиновая, C_{16:1} Пальмитолеиновая, C_{18:0} Стеариновая, C_{18:1} Олеиновая, C_{18:2} Линолевая, C_{18:3} Линоленовая, C_{20:1} –Эйкозеновая

Растительные волокна как основа композиционных материалов

Относительно новым направлением использования натуральных растительных волокон является их включение в состав биоразлагаемых композиционных материалов. Хотя по прочности при растяжении растительные волокна значительно уступают синтетическим, но по ряду свойств, в частности по плотности и степени удлинения при нагрузке, вполне сопоставимы с ними [6]. Немаловажным является и тот факт, что это сырье является возобновляемым и его получение наносит минимальный вред окружающей среде.

Одной из наиболее перспективных основ для композиционных материалов является волокно льна, т. к. является достаточно прочным, гибким и малорастяжимым. Это волокно применяют в самых разных

отраслях, но в основном – автомобилестроении. Актуальность его использования в промышленности именно РФ связана еще и с тем, что страна является одним из основных производителей семян масличного льна в мире. Однако солома, остающаяся после обмолота, практически никак не используется, т. к. по своим характеристикам не пригодна для производства высококачественных тканей. Однако короткое волокно масличного льна вполне можно использовать для производства композиционных материалов в различных отраслях промышленности [6]. В коллекции ВИР насчитывается более 6000 образцов льна, обладающих самыми разными свойствами (табл. 3).

Среди многочисленных видов композитных материалов есть один, для изготовления которого используют преимущественно хлопчатобумажные ткани – это текстолиты. Это слоистые материалы, получаемые путем прессования уложенной правильными слоями хлопчатобумажной ткани, пропитанной резольными олигомерами или их смесями. Технология получения текстолитов была разработана в 1920-х на основе фенолформальдегидной смолы. Полотна ткани пропитывали смолой, затем прессовали при повышенной температуре, получая текстолитовые пластины [7].

Таблица 3

Содержание и показатели качества волокна линий генетической коллекции льна ВИР (Ленинградская обл., 2010 г.)

Номер генколлекции ВИР	Происхождение	Выход длинного волокна	Линейная плотность, текс	Разрывная нагрузка, даН	Гибкость, мм
ГК-2	Россия	17,0	4,4	23,7	65,0
ГК-15	Россия	11,3	5,1	31,4	56
ГК-17	Россия	8,3	5	12,8	67
ГК-22	Россия	21,2	3,4	28,1	63
ГК-54	Россия	16,6	4,7	29,1	59
ГК-65	Россия	15,6	3,5	26,6	68
ГК-79	Россия	19,4	3,8	30,3	63
ГК-103	Нидерланды	20,0	6,2	27,3	60
ГК-109	Аргентина	14,0	3,3	22,3	50
ГК-141	Россия	10,6	5,4	20	65
ГК-143	Франция	15,8	3,6	19,6	72
ГК-157	Нидерланды	17,3	4,3	33,9	56
ГК-159	Германия	15,9	5,0	30,5	51
ГК-160	Германия	20,4	6,1	26,4	48
ГК-176	Россия	16,6	3,6	25,8	62
ГК-269	Беларусь	22,8	4,4	31,3	55

Основные принципы получения текстолитов сохранились, но сейчас из них формуют не только пластины, но и фигурные изделия. Кроме того, расширился круг исходных материалов. Связующими в текстолитах является терморезистивные и термопластичные полимеры, иногда даже применяются и неорганические связующие – на основе силикатов и фосфатов.

При изготовлении может применяться бязь, миткаль, шифон и другая тканая или нетканая материя, причем, чем тоньше ткань, тем прочнее изделие, а также полимерные составляющие, такие как полиэфирная, эпоксидная, кремнийорганическая смола и т. п. Процесс производства заключается в следующем: куски полотна кладут в емкости, где они пропитываются смолами. После этого их отжимают, высушивают, нарезают, применяют метод горячего прессования и охлаждают под давлением. В результате получается высокопрочный слоистый пластик.

Для изготовления тканевой основы используют волокно средневолокнистого хлопчатника хорошего качества – 4 и 5 типов первого-второго сорта.

Работы по возобновлению хлопководства в РФ были начаты в 1992 г. Ставропольский край и Астраханская область оказались наиболее благоприятными для выращивания этой культуры. По оценке А.Н. Абалдова [8] в этих регионах можно отвести под хлопчатник более 300 тыс. га. За прошедшие 30 лет было создано более 30 сортов, в настоящее время в реестре зарегистрированы 12.

В коллекции хлопчатника ВИР собраны образцы, в том числе и новые урожайные российские сорта с волокном, пригодным для изготовления тканей для текстолитов. [9]. Большинство этих образцов имеют волокно 4-го типа первого сорта, а некоторые образцы средневолокнистого хлопчатника дали волокно третьего типа, получаемого от тонковолокнистого хлопчатника, не вызревающего в условиях России.

Одним из вариантов улучшения потребительских свойств композиционных материалов является изменение биохимического состава растительного сырья. Сейчас широко применяется функционализация текстиль - содержащих изделий путем их обработки диоксидом кремния, частицами серебра для придания антибактериального эффекта [10, 11]. Однако биологическая функциональность растительных волокон может достигаться исключительно за счет содержащегося в них набора уникальных метаболитов, которые способны придавать биокомпозитам и текстильным изделиям ряд ценных свойств без искусственного внесения биоактивных химических соединений [12]. Волокно с высокой концентрацией органических кислот, β -ситостерола и фенольных соединений может обладать антимикробным потенциалом, сводить к минимуму бактериальные и грибковые инфекции. Исследования показали, что образование комплексов β -ситостерола с микроэлементами снижает токсичность металлов [13].

Полиолы, обнаруженные в растительном волокне способны гармонизировать состав грибов и бактерий [14], придать устойчивость к биодеструкции пекто- и целлюлозолитическими бактериями и плесневыми грибами, а также служить нетоксичными и безопасными увлажнителями. Регулирование содержания полиолов и органических кислот (молочной и фосфорной) в волокне позволит улучшить влаго-воздушный баланс под одеждой из таких тканей, тем самым регулировать содержание воды в организме в критично сухих условиях окружающей среды. Полиолы (эритритол) натуральных волокон, играют роль органических инсектицидов. Это их свойство можно использовать при создании функциональных биокompозитов для придания им деликатных репеллентных свойств [15].

Регулирование содержания фенолокислот в волокне может придать текстиль содержащим биокompозитам свойства защиты от УФ-излучения, а также противовоспалительные, противовирусные, антиатерогенные, антибактериальные, противораковые эффекты [16].

Нашими исследованиями установлено, что ряд органических кислот в хлопковом волокне содержатся в количествах до 25,5 ppm, полиолов – до 13,4, β -ситостерола - до 14,0, фенольных соединений – до 3,7 ppm. (табл.4).

Таблица 4

Содержание некоторых метаболитов (ppm в сухом веществе) в образцах белого и естественно окрашенного хлопкового волокна (*Gossypium* spp.), 2017 г., Астраханская обл.

Группы метаболитов	Метаболиты		Группы образцов разноокрашенного волокна		
	Общее число изученных	Различающиеся по содержанию	Мелово-белое	Коричневое	Кремовое
Органические кислоты	19	Азелаиновая кислота	2.1	5.3	13.7
		Фосфорная кислота	10.1	54.7	9.8
Полиолы	10	Глицерол	11.8	21.1	3.8
		Эритритол	2.5	1.2	0.5
Фитостеролы	1	β-ситостерол	12.9	16.1	4.1
Фенольные соединения	9	Салициловая кислота	0.2	0.8	0.3
		Общее количество фенол содержащих соединений	2.8	12.1	3.5
Итого	83				

Разнокачественное хлопковое волокно с различной окрашенностью у образцов коллекции хлопчатника ВИР очень разнообразно по физико-механическим, геометрическим и биохимическим признакам, что должно быть максимально использовано для создания новых инновационных материалов в том числе, для авиастроения и космической промышленности. Волокно различной натуральной окраски (кремовый, коричневый, зеленый и др.) может иметь различные свойства и применяться при создании маскирующих материалов для защиты при использовании различных приборов обнаружения.

Заключение

Коллекция генетических ресурсов ВИР содержит широкое разнообразие образцов сельскохозяйственных культур с различными свойствами масел и волокна. Они могут быть использованы в селекции для создания сортов с заданными свойствами, пригодными для производства

высококачественных специфических смазочных материалов и композитов различного рода.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России создание и развитие научного центра мирового уровня «Агротехнологии будущего» по соглашению №075-15-2022-323 от 21.04.2022

Список литературы

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с.
2. Стрельцов В.В., Стребков С.В. Тенденции использования биологических смазочных материалов // Вестник ФГОУ ВПО МГАУ. 2009. № 2. С. 66–69.
3. Мошкин В. Клещевина. М.: Труды ВАСХНИЛ, 1980. 352 с.
4. Брач Н.Б., Пороховинова Е.А., Шеленга Т.В. Инновационные возможности селекции масличного льна, ориентированной на различный состав масла // Достижения науки и техники АПК. 2016. № 30 (6). С. 5–8.
5. Брач Н.Б., Пороховинова Е.А., Шеленга Т.В. Перспективы создания сортов масличного льна специализированного назначения // Аграрный вестник Юго-Востока. 2016. № 1-2 (14-15). С. 50–53.
6. Севастьянов Д.В., Сутубалов И.В., Дасковский М.И., Шеин Е.А. Полимерные биокompозиты на основе биоразлагаемых связующих, армированных натуральными волокнами (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4 (49). С. 42–50.
7. Кербер М. Л., Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
8. Абалдов А.Н. Агроклиматическое обоснование культуры хлопчатника на Ставрополье. В сб.: Проблемы возрождения современного российского хлопководства. Буденновск: ПОСС СНИИСХ; 2000. С. 51–57.

9. Подольная Л.П., Ходжаева Н.А. Хлопчатник. Оценка коллекционных образцов хлопчатника по методике HVI. Каталог мировой коллекции ВИР. вып. 889. СПб: 2019. 46 с.

10. Hashemikia S., Hemmatinejad N., Ahmadi E., Montazer M. Antibacterial and anti-inflammatory drug delivery properties on cotton fabric using betamethasone-loaded mesoporous silica particles stabilized with chitosan and silicone softener // Drug delivery. 2016. No. 23(8). p. 2946–2955.

11. Dymnikova, N.S., Erohina, E.V., Moryganov, A.P., Grigorev, S.V., Kuznetsov, O.Y. Optimization of conditions for synthesis of ultrafine silver particles in hemp fiber extract // Inorganic Materials: Applied Research. 2020. Vol. 11. No. 2. p. 385–393.

12. Grigorev S.V., Illarionova K.V. Konarev A.V. Shelenga T.V. Differences in Metabolites of White and Naturally Colored Cotton: Implications for Biofunctional and Aseptic Textiles // Journal of Natural Fibers. Jun 2021. <https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1941490>

13. Mahmood T., Bibi Y., Zafar R., Wahab A., Mahmood I., Arshad N., Sherwani S. K. Report: complexation of β -sitosterol with tris (dibenzylideneacetone) dipalladium and its anti-microbial activity // Pakistan journal of pharmaceutical sciences. 2015. 28(2). p. 631–634.

14. Lenhart A., Chey W.D. A systematic review of the effects of polyols on gastrointestinal health and irritable bowel syndrome // Advances in nutrition (Bethesda, Md.). 2017. 8 (4). p. 587–596.

15. Tang, S. B., Lee, J. C., Jung, J. K., Choi, M. Y. Effect of erythritol formulation on the mortality, fecundity and physiological excretion in *Drosophila suzukii* // Journal of insect physiology. 2017. 101. 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.jinsphys.2017.07.015>.

16. Pietta P. G. Flavonoids as antioxidants // Journal of natural products. 2000. 63(7). p. 1035–1042. <https://doi.org/10.1021/np9904509>.

УДК 544.35.032.72:544-971

**КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$:
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИ
ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

В.Л. Столярова^{1,2}, д.х.н.; А.Л. Шилов², к.х.н.;

С.И. Лопатин^{1,2}, д.х.н.; Д.А. Юрченко²; А.В. Тимчук³;

Н.Б. Князьян⁴, д.т.н.; Г.Г. Манукян⁴, к.т.н.

V.L. Stolyarova^{1,2}; A.L. Shilov²; S.I. Lopatin^{1,2}; D.A. Yurchenko²;

A.V. Timchuk³; N.B. Knyazyan⁴; G.G. Manukyan⁴

v.stolyarova@spbu.ru, shilov.al@iscras.ru, sergeylopatin2009@yandex.ru,
dmtryu@yandex.ru, tricktimy@yandex.ru, ionx@sci.am, goharin@rambler.ru

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9.

²ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов
им. И.В. Гребениčkова Российской академии наук, 199034,
Санкт-Петербург, наб. Адмирала Макарова, д. 2.

³ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)», 190013,
Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24-26/49, лит. А

⁴Институт общей и неорганической химии имени М.Г. Манвеляна
Национальной академии наук Республики Армения, 375051,
Ереван, ул. Аргутяна, д. 10, 2 переулок

Аннотация

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии проанализирован состав пара над синтезированными образцами керамики в системе Al_2O_3-

$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. Из полученных парциальных давлений молекулярных форм пара рассчитаны активности SiO_2 , и проведено моделирование термодинамических свойств.

Ключевые слова:

термодинамика, испарение, керамика, оксид гафния, оксиды редкоземельных элементов

Abstract

Using the high temperature mass spectrometric method, the vapor composition over the ceramic samples in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system was analyzed. From the obtained partial pressures of the vapor species, the SiO_2 activities were calculated, and modeling of the thermodynamic properties was carried out.

Keywords:

thermodynamics, vaporization, ceramics, hafnium oxide, rare earth oxides

Реферат:

Высокотемпературным масс-спектрометрическим методом Кнудсена проведен анализ состава пара над образцами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ в интервале температур 1900–2700 К. Для наиболее летучего компонента SiO_2 при температурах 1946–1961 К измерены парциальные давления в зависимости от состава образца и определены его активности. На основе полученных данных проведено моделирование термодинамических свойств системы в рамках обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов. Рассчитаны концентрационные зависимости избыточной энергии Гиббса и относительных чисел связей различного типа в модельной решетке. Для составов с малым содержанием кремния наблюдаются значительные отрицательные отклонения поведения системы от идеальности.

Введение

Наличие данных о процессах испарения и термодинамических свойствах систем на основе оксидов алюминия, кремния и циркония существенно облегчают разработку соответствующих новых материалов и технологических процессов. Настоящие исследования проводились, во-первых, с целью получения новых экспериментальных данных по термической устойчивости сложных оксидных систем, являющихся основой перспективных конструкционных и функциональных материалов для ядерных реакторов нового поколения, и, во-вторых, для разработки улучшенных стекло-керамических люминофоров стабильных при высоких температурах.

Высокотемпературный масс-спектрометрический метод Кнудсена использованный в данной работе дает возможность получить детальную информацию о составе пара над образцами и парциальных давлениях его компонентов. Однако, вследствие значительного различия летучести компонентов в образцах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ надежное измерение парциальных давлений в данном случае возможно только для кремний-содержащих компонентов газовой фазы. Используя в качестве основы выведенные из этих экспериментальных данных величины активности SiO_2 в образцах разных составов, в рамках обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов было проведено моделирование термодинамических свойств системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ и получены концентрационные зависимости активностей всех компонентов и избыточных энергий Гиббса.

Исследование граничных бинарных систем может в некоторых случаях дополнять данные по тройной системе, так как позволяет проводить измерения менее летучих компонентов. Поэтому представляет интерес сравнение результатов полученных для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ и ранее изученных нами бинарных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Методика исследования и синтез образцов

Работа выполнена методом дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре MS-1301, предназначенном для термодинамических исследований труднолетучих веществ. Испарение образцов проводилось из сдвоенной однотемпературной эффузионной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. Энергия ионизирующих электронов источника ионов составляла 25 эВ. Нагрев камеры с образцом осуществлялся электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К. Калибровку используемой аппаратуры осуществляли путем определения парциального давления фторида кальция и сравнения полученных данных со справочными [1]. Энергии появления ионов в масс-спектрах пара над изучаемыми образцами определяли методом исчезающего ионного тока. Описание использованной аппаратуры и методика эксперимента подробно изложена в [2–4].

Приготовление образцов проводилось методом твердофазного синтеза из индивидуальных оксидов в два этапа: 1 – спекание таблеток в атмосферной печи с нагревателями из фехрали при 1250 °С в течение 3 часов; 2 – спекание в атмосферной печи с хромитлантановыми нагревателями при 1600 °С в течение 1 часа. Во всех случаях нагрев и остывания печей осуществлялся вместе с образцами (скорость нагрева и остывания составила 300 °С). После первого спекания образцы измельчались в агатовой ступке, просеивались и смешивались на сухую. После второго спекания образцы также измельчались и просеивались через сито с диаметром ячейки 0.315 мм. Исследование элементного состава образцов производилось методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Количественный элементный анализ производился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 LMN с системой

определения элементного состава Advanced Aztec Energy на основе полупроводникового энергодисперсионного детектора X-max20. Составы образцов по результатам анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1

Составы исследованных образцов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, парциальные давления молекулярных форм пара над образцами и величины активности оксида кремния

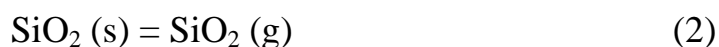
Образец №	Состав, мол. %			T, К	p_i , Па			$a(\text{SiO}_2)$
	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2		SiO	WO_3	WO_2	
1	21.71	71.42	6.89	1948	1.57	0.60	0.29	0.67
2	42.65	52.45	4.90	1948	0.96	0.31	0.17	0.37
3	54.92	40.24	4.84	1950	0.52	0.19	0.10	0.20
4	64.63	29.71	5.66	1955	0.32	0.07	0.03	0.12
5	73.81	20.18	6.00	1946	0.17	0.03	0.02	6.1×10^{-2}
6	82.64	11.24	6.12	1955	0.08	0.02	0.01	2.4×10^{-2}
7	6.78	77.09	16.13	1961	2.84	0.68	0.36	0.66
8	9.60	73.94	16.45	1950	1.82	0.43	0.22	0.74
9	14.93	61.61	23.45	1957	2.25	0.20	0.11	0.69
10	20.23	47.65	32.12	1952	1.48	0.25	0.13	0.57
11	26.90	36.52	36.57	1946	1.42	0.39	0.22	0.55
12	36.26	20.55	43.19	1947	1.09	0.15	0.08	0.37
13	41.11	10.37	48.52	1955	0.54	0.11	0.06	0.19
14	0	59.88	40.12	1899	0.70	0.04	0.02	0.54

Экспериментальная часть

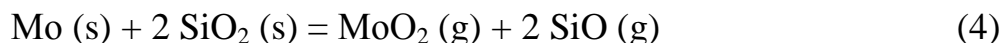
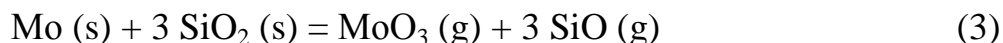
Испарение индивидуальных оксидов. Согласно данным экспериментальных работ, обобщенных и систематизированных в монографии [5], летучести оксидов алюминия, кремния и циркония возрастают в ряду $\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2$. По нашим данным [6] при испарении из молибденовой эффузионной камеры диоксид кремния в температурном интервале 1800–1990 К переходит в газовую фазу конгруэнтно с разложением, реакция (1):



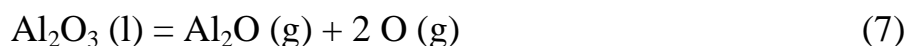
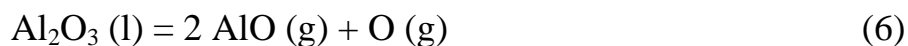
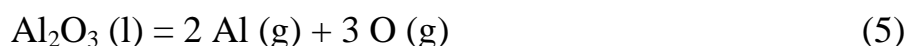
Незначительная часть диоксида кремния сублимируется без разложения:



При этом в паре над SiO_2 присутствуют также газообразные MoO_3 и MoO_2 , что связано с взаимодействием образцов с материалом камеры, которое можно записать в виде уравнений

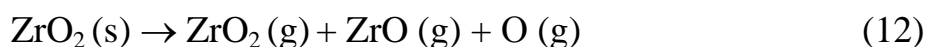


Al_2O_3 в температурном интервале 2340–2490 К испаряется конгруэнтно в виде атомарных алюминия и кислорода, а также AlO и Al_2O согласно уравнениям (5)–(7) [6].



При постоянной температуре соотношение парциальных давлений молекулярных форм пара над Al_2O_3 остается постоянным вплоть до полного испарения образца.

Парообразование индивидуального ZrO_2 было изучено в большом количестве работ, результаты которых обобщены в обзорах [7, 8]. В температурном интервале 2600–2900 К в паре над ZrO_2 присутствуют ZrO , ZrO_2 и атомарный кислород. Авторы работы [9] описывают суммарный процесс парообразования ZrO_2 схемой (12). Соотношение парциальных давлений ZrO и ZrO_2 зависит от температуры.



Испарение бинарных систем. Процессы испарения и термодинамические свойства системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ изучались неоднократно [10–17]. Масс-спектрометрическое изучение процессов испарения образцов проводилось при температурах 1720–2520. Газовая фаза над системой образована молекулярными формами, присутствующими в паре над индивидуальными оксидами. Система характеризуется слабыми отклонениями от идеальности, причем величины активности SiO_2 и Al_2O_3

могут иметь разные знаки и величину отклонений в зависимости от состава образца и температурного интервала измерений.

Изучение процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ было проведено в первой части настоящего исследования. Из анализа масс-спектров пара, полученных при испарении образцов системы $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ из молибденовых камер, зависимости ионных токов от температуры и времени испарения был сделан вывод, что в температурном интервале 1900–1940 К в газовую фазу избирательно переходит диоксид кремния с практически полной диссоциацией на монооксид кремния и кислород по уравнению (1), и незначительное количество SiO_2 согласно уравнению (2). Как и при испарении индивидуального SiO_2 , в паре на образцах системы $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ были идентифицированы также газообразные WO_3 и WO_2 . Измеренные интенсивности ионных токов SiO^+ , WO_2^+ и WO_3^+ в масс-спектрах пара над образцом и стандартом (индивидуальный SiO_2) позволили определить величины парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом, а также значения активностей SiO_2 в системе $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. Из экспериментальных величин активности SiO_2 и рассчитанных по уравнению Гиббса-Дюгема величин активности ZrO_2 была получена зависимость избыточной энергии Гиббса от состава, показавшая, что при температуре 1920 К система характеризуется незначительными отрицательными отклонениями от идеального поведения.

Испарение образцов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ проводилось из вольфрамовой камеры Кнудсена, в качестве стандарта давления был использован индивидуальный оксид алюминия. Из анализа масс-спектров пара над образцами при различных температурах был сделан вывод, что избирательное испарение Al_2O_3 из образца в температурном интервале 2340–2490 К можно описать уравнениями (5)-(7). Парциальное давление атомарного алюминия вычислялось по соотношению ионных токов атомарного алюминия над образцом и над стандартом, парциальное давление

атомарного кислорода рассчитывалось по стехиометрии согласно уравнению (5). Из соотношений этих парциальных давлений были вычислены величины активности оксида алюминия. Так как при температуре измерений существует широкая область гомогенного расплава активность второго компонента можно было рассчитать по уравнению Гиббса-Дюгема. Полученные в результате концентрационные зависимости свидетельствуют, что система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ характеризуется значительными отрицательными отклонениями от идеального поведения. Степень отклонения величин активностей оксидов алюминия и циркония от идеальных значений увеличивается с уменьшением концентрации соответствующего оксида в расплаве.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$. В предварительных экспериментах было установлено, что при нагревании образцов системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ в температурном интервале 1900–2000 К происходит избирательное испарение диоксида кремния из образцов, содержащих SiO_2 . При этом изменяется концентрация оксидов в конденсированной фазе за счет увеличения концентрации Al_2O_3 и ZrO_2 . Оксид алюминия начинает переходить в пар при температуре порядка 2230 К, а диоксид циркония при температуре порядка 2700 К.

Для определения парциальных давлений молекулярных форм пара над образцами и величин активности SiO_2 в сравнительный отсек сдвоенной однотемпературной эффузионной камеры загружался индивидуальный диоксид кремния. В масс-спектрах пара над изучаемыми образцами при температуре порядка 1920 К фиксировались только пики ионов SiO^+ , WO_3^+ и WO_2^+ . Энергии появления ионов масс-спектра полностью отвечали величинам энергий ионизации молекул SiO , WO_3 и WO_2 [18]. Значения активности диоксида кремния в конденсированной фазе определялись из соотношений парциальных давлений монооксида кремния и атомарного кислорода в паре над образцом и над стандартом. Парциальные давления

молекулярных форм пара рассчитывались так же, как для системы $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. Полученные данные представлены в таблице 1.

Можно заметить, что для гомогенного расплава (образцы №№ 1–6) с увеличением относительного содержания оксида алюминия по сравнению с диоксидом циркония, коэффициент активности диоксида кремния уменьшается, и, следовательно, степень отклонения величины активности SiO_2 от идеального поведения увеличивается. Для образцов №№ 7–13 можно отметить тенденцию к уменьшению коэффициента активности при увеличении концентрации SiO_2 и уменьшении соотношения концентраций оксидов алюминия и циркония.

Моделирование системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ на основе ОПТАР

Расчеты, основанные на модельных представлениях обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОПТАР) [19], дают возможность оценить термодинамические функции, в частности энергии Гиббса, системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ исходя из экспериментально полученной концентрационной зависимости активности диоксида кремния. При моделировании оксидных стеклообразующих систем применение ОПТАР состоит в интерполировании экспериментальных концентрационных зависимостей активностей компонентов соответствующими теоретическими зависимостями, содержащими подгоночные параметры, связанные с энергиями связей между компонентами систем. При отсутствии данных для активностей каких-то компонентов системы для выполнения расчетов необходимо знание энергетических параметров отдельных компонентов. Для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ необходимые энергетические параметры для парных взаимодействий компонентов известны и приведены, например, в работах [20, 21].

В данной работе для моделирования была выбрана решетка с координационным числом 3. В качестве структурных элементов решетки

были взяты оксиды Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , при этом каждый структурный элемент занимал два узла решетки и имел по две контактные точки, принадлежащие атомам кислорода и две контактные точки, принадлежащие атомам элемента (Al, Si, Zr). Энергии взаимообмена пар контактных точек (“связей”) O-O и M-M (где O – атом кислорода, M = Al, Si, Zr) была положена равной нулю, энергии контактов $\text{M}_i\text{-O}[\text{M}_k]$ и $\text{M}_k\text{-O}[\text{M}_i]$ (в квадратных скобках указаны атомы второй координационной сферы) считались равными. Выбрана, таким образом, простейшая модель позволившая использовать часть энергетических параметров, определенных в других системах содержащих Al_2O_3 , SiO_2 или ZrO_2 .

Рассчитанные этим методом теоретические зависимости активности компонентов от состава показаны на рисунке 1.

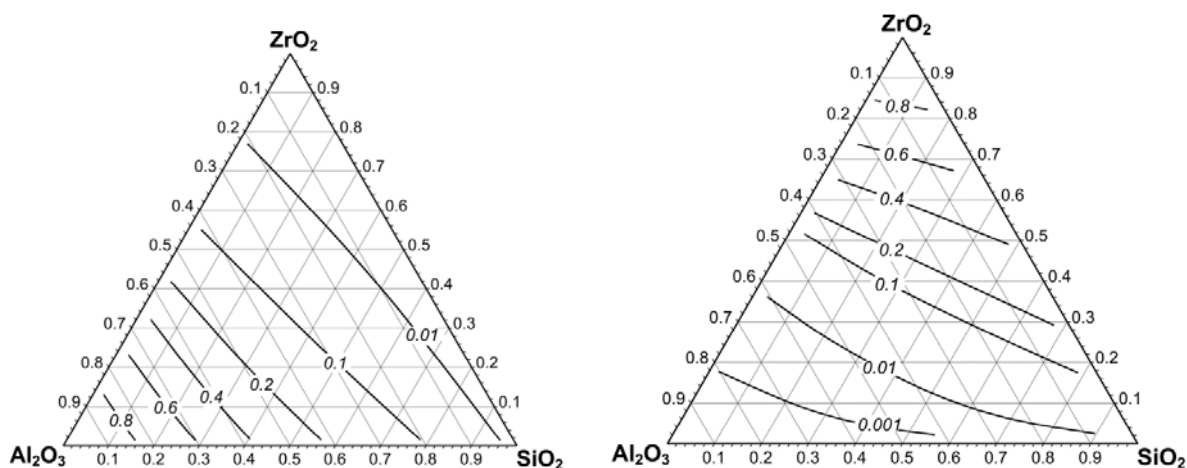


Рис. 1 – Изаактивности Al_2O_3 (левый график) и ZrO_2 (правый график) в системе Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 при температуре 1950 К, рассчитанные на основе представлений ОРТАР

По найденным концентрационным зависимостям активностей компонентов была вычислена избыточная энергия Гиббса в системе Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 , изображенная сплошными кривыми на рисунке 2. Аналогичные кривые построены (штриховые линии) по результатам совместная оптимизация двух граничных бинарных систем, SiO_2 - ZrO_2 и Al_2O_3 - ZrO_2 . позволяющая оценить термодинамические функции тройной системы составленной из компонентов бинарных. С поправкой на разницу в температуре измерений можно считать,

что результаты расчетов достаточно хорошо согласуются между собой. Тем самым еще раз показано, что моделирование в рамках ОПТАР дает возможность прогнозировать термодинамические свойства трехкомпонентных систем по данным об активностях компонентов в граничных бинарных системах.

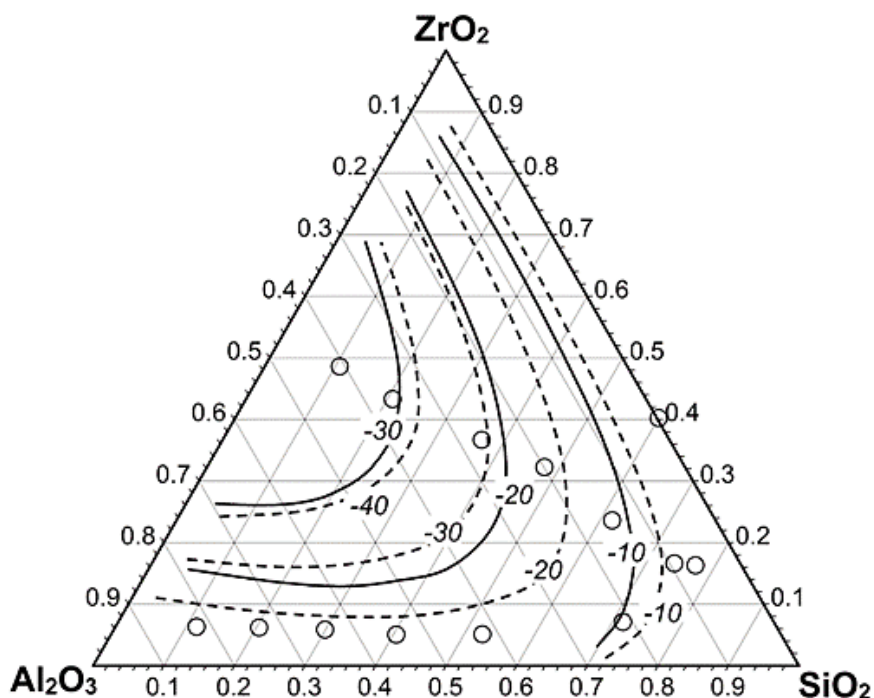


Рис. 2 – Изолинии избыточной энергии Гиббса в системе Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 , рассчитанные с использованием ОПТАР по данным для активности SiO_2 при 1950 К в трехкомпонентной системе (сплошные линии) и по данным для активности SiO_2 при 2500 К в системах SiO_2 - ZrO_2 и Al_2O_3 - ZrO_2 (штриховые линии). Составы изученных образцов отмечены точками

Набор энергетических параметров и некоторых вспомогательных величин, определяемых в результате оптимизации на основе ОПТАР, позволяет также оценить для заданного состава относительное число связей различного типа образующихся в системе. Соответствующие концентрационные зависимости иллюстрируют, на модельном уровне, связь термодинамических свойств системы с ее структурными характеристиками. Результаты расчетов относительных чисел связей для трех разрезов в системе Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 представлены на рисунке 3.

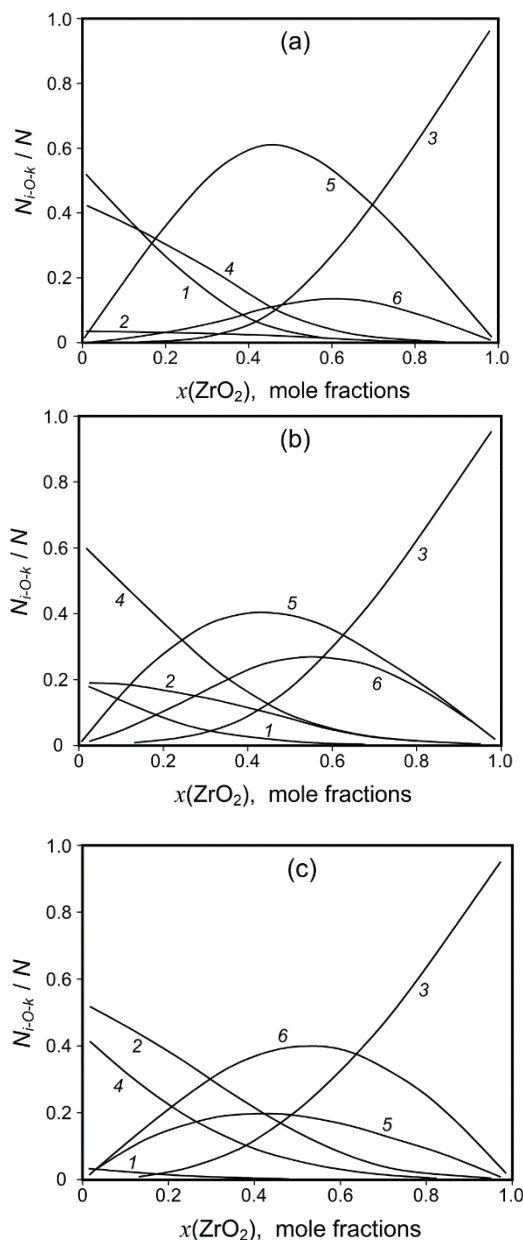


Рис. 3 – Относительные числа связей различного типа i -O- k между структурными элементами i и k в системе Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 , рассчитанные на основе ОПТАР с учетом второй координационной сферы для разрезов: (a) – $x(\text{Al}_2\text{O}_3) : x(\text{SiO}_2) = 3:1$, (b) – $x(\text{Al}_2\text{O}_3) : x(\text{SiO}_2) = 1:1$, (c) – $x(\text{Al}_2\text{O}_3) : x(\text{SiO}_2) = 1:3$. Цифрами обозначены связи: 1 – Al-O-Al, 2 – Si-O-Si, 3 – Zr-O-Zr, 4 – Al-O-Si, 5 – Al-O-Zr, 6 – Si-O-Zr

Выводы

1, Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучен состав пара и определены парциальные давления его компонентов над тринадцатью синтезированными образцами системы Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 .

2, Определена термодинамическая активность диоксида кремния в широком диапазоне составов системы Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 .

3, Выполнено моделирование свойств системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов, в результате которого получены концентрационные зависимости активностей всех компонентов и энергии Гиббса в системе.

4, Показано, что при точности определения активностей характерной для масс-спектрометрического метода, энергетические параметры модели, полученные для одной системы, можно использовать при моделировании других систем содержащих те же компоненты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №20-53-05013

Список литературы

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в 4-х томах. Ред. В.П. Глушко. М.: Наука. 1978-1882.

2. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Y.I. Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ system at high temperatures // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. Vol. 31. P. 538–546. <https://doi.org/10.1002/rcm.7809>.

3. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Fedorova A.V., Utina A.V., Panin A.I. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of BaO-CeO_2 . The formation enthalpy of BaCeO_3 (solid) // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 693. P. 1028–1034. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.09.211>.

4. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Sapega V.F. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of samples in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. Vol. 31. P. 111–120. <https://doi.org/10.1002/rcm.7764>.

5. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 С.
6. Бондарь В.В., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Термодинамические свойства системы $Al_2O_3-SiO_2$ при высоких температурах // Неорг. матер. 2005. Т. 41. Вып. 4. С. 362–369.
7. Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems. (Beynon JH, ed.). Chichester: John Wiley; 1994.
8. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. Москва: ЛКИ; 2008. 480 с.
9. Marushkin K.N., Alikhanyan A.S., Orlovskij V.P. Thermodynamic properties of zirconium, hafnium and yttrium oxides // Russ. J. Inorg. Chem. 1990. Т. 35. № 8. С. 2071–2077.
10. Dhima A., Stafa B., Allibert M. Activity measurements in steel-making-related oxide melts by differential mass spectrometry // High Temp. Sci. 1986. Vol. 21. No. 1. P. 143–159.
11. Shornikov S.I., Stolyarova V.L., Shultz M.M. High temperature mass spectrometric study of $3Al_2O_3-2SiO_2$ // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1994. Vol. 8. No. 5. P. 478–480.
12. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. Процессы испарения и термодинамические свойства муллита // Докл. АН. 1994. Т. 336. № 3. С. 368–371.
13. Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутнов Б.М. Термодинамические свойства муллита $3Al_2O_3-2SiO_2$ // Неорг. материалы. 1995. Т. 31. № 6. С. 768–772.
14. Bjorkvall J., Stolyarova V.L. A Mass spectrometric study of $Al_2O_3-SiO_2$ melts using a Knudsen cell // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2001. Vol. 15. No. 10. P. 836–842.
15. Aksay I.A., Pask J.A. Stable and metastable equilibria in the system $SiO_2-Al_2O_3$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1975. Vol. 58. No. 11–12. P. 507–512.

16. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М. Процессы испарения и термодинамические свойства системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Докл. АН. 1999. Т. 364. № 5. С. 643–646.

17. Shornikov S.I., Archakov I.Yu. Vaporization processes and phase relations in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 99–38. P. 339–347.

18. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. Vol. 17. No. Suppl. 1. 861P.

19. Barker J.A. Cooperative orientation effects in solutions // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20, N. 10. P. 1526–1532.

20. Шульц М.М., Иванов Г.Г., Столярова В.Л., Шахматкин Б.А. Термодинамические свойства расплавов и стекол системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12. № 3. С. 285–292.

21. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Karachevtsev F.N. Thermodynamics and vaporization of the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system studied by Knudsen effusion mass spectrometry // J. Phys. Chem. Solids. 2021. Vol. 156, P. 110156.

**ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СПЕЦИАЛЬНОЙ
ФОРМООБРАЗУЮЩЕЙ ОСНАСТКИ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ДЕТАЛЕЙ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ
ОТРАСЛИ С ЗАМКНУТЫМ КОНТУРОМ**

А.И. Ирошников¹; Н.В. Степанов¹, к.т.н.;

Г.Т. Безруков¹; В.Н. Сёмкин¹

**FEATURES OF PRODUCTION OF SPECIAL FORM-BUILDING
POLYMER COMPOSITE TOOLS FOR LARGE-SIZE CLOSED LOOP
SHAPE PARTS.**

A.I. Iroshnikov¹; N.V. Stepanov¹, PhD;

G.T. Bezrukov¹, V.N. Semkin¹

airoshnikov@gmail.com

¹*АО «ОИПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», Обнинск, Российская
Федерация*

¹*JSC ORPE Technologiya named after A. G. Romashin, Obninsk, Russian
Federation*

Аннотация

Формование крупногабаритной детали из ПКМ с замкнутым контуром и сопряжено с особыми сложностями и может быть произведено только на специальной высокоточной оснастке со съёмными элементами, способной выдержать множественные режимы автоклавного формования без потери характеристик. Особый интерес представляет вопрос оформления выступающих элементов усиления детали. Предложена конструкция оснастки и способ её изготовления.

Ключевые слова:

формообразующая оснастка; ПКМ; замкнутый контур; усиление

Abstract

Moulding of large-size composite closed loop shape parts accompanied by special difficulties and can be made only with use of special form-building tool with removable elements, capable to sustain multiple modes of autoclave moulding without loss of characteristics. The question of special interest is moulding of protruding edges of the part. The design of the equipment and way of its production is offered.

Введение

Доля деталей из полимерных композиционных материалов (ПКМ) в космических аппаратах и ракетах-носителях непрерывно растет. Ставятся задачи по изготовлению всё более крупных и сложных изделий, в том числе с замкнутым контуром. При этом требования к точности и качеству поверхности этих изделий, нередко остаются на уровне металлических аналогов, при изготовлении которых требования выполняются за счет механической обработки на высокоточных станках. Поскольку во многих случаях при производстве деталей из ПКМ механическая обработка нежелательна, при изготовлении композитных изделий особое внимание должно уделяться конструкции и технологии изготовления соответствующей формообразующей оснастки.

Технология изготовления большинства высокоточных и наиболее нагруженных деталей авиакосмической техники – автоклавное формование, сочетающее в себе давление формования, высокую температуру, требует сложной подготовки производства, включающей в себя проектирование и изготовление формообразующей оснастки. Учитывая, что наиболее распространенными материалами в авиакосмической отрасли являются

углепластики, изготовление из них крупногабаритных деталей практически невозможно на металлической оснастке из-за больших различий в коэффициентах линейного термического расширения (КЛТР) изделия и оснастки, приводящих к изменению формы деталей из ПКМ, что приводит к снижению точности изготовления. Для примера, КЛТР углепластиков $1-4 \cdot 10^{-6}$, стали $10-12 \cdot 10^{-6}$, алюминиевых сплавов – $20-24 \cdot 10^{-6}$.

Применение ПКМ для изготовления формообразующей оснастки, в особенности для изготовления крупногабаритных деталей сложной формы, зачастую является единственным вариантом, чтобы получить изделия с заданной точностью.

Постановка задачи

Одними из основных показателей агрегатов космической техники являются массовая эффективность, точность изготовления и сроки поставки изделия заказчику. При разработке технологии изготовления двигательного и переходного отсеков для перспективного пилотируемого космического корабля нового поколения «Орел» данные критерии были взяты в качестве определяющих при выборе материалов, проектировании технологического оснащения, разработки методологии укладки слоев обшивок и усилений, режимов формования и механической обработки.

Повышение весовой эффективности достигалось за счет использования передовых конструктивно-технологических решений, комбинирования использования высокомодульных и высокопрочных перспективных ПКМ. Сокращение сроков изготовления проводилось использованием современных цифровых технологий, исключающих или сводящих к минимуму использование бумажных носителей информации, необходимых для изготовления изделий, параллельным проведением работ при изготовлении комплектующих, широким внедрением автоматизированных систем раскроя и механической обработки изделий, а также разработкой и изготовлением

специальных формообразующих оснасток из полимерных композиционных материалов.

Основная часть

Проектирование и изготовление формообразующей оснастки корпуса двигательного отсека

При изготовлении крупногабаритной оснастки с замкнутым контуром особую сложность представляет собой процесс съёма изделия с оснастки после формования, особенно при отсутствии возможности внесения в конструкцию технологических уклонов, так как возникающие силы трения необходимо преодолеть без повреждения оснастки и изделия.

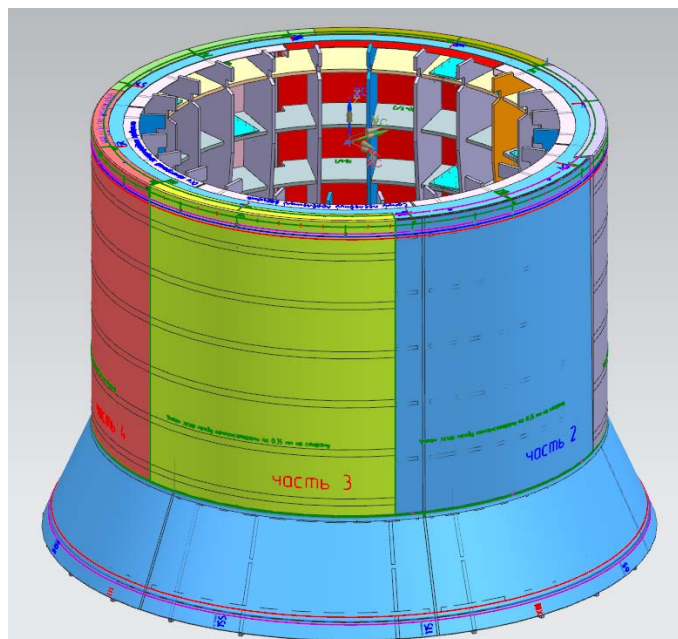


Рис. 1 – Модель формообразующей оснастки двигательного отсека

В процессе работы была спроектирована и изготовлена формообразующая оснастка (рис. 1), состоящая из нескольких элементов:

– углепластикового каркаса, обеспечивающего необходимую жесткость и размеростабильность;

– основы, включающей в себя формообразующую поверхность по конической части оснастки и привалочную поверхность по цилиндрической части оснастки;

– 6-ти компенсаторов устанавливаемых на основу с прилеганием внутренней поверхности компенсатора к поверхности основы. При этом наружная поверхность компенсаторов является формообразующей, а внутренняя обеспечивает технологический уклон, для извлечения изделия (вместе с компенсаторами) с основы, и возможностью съема компенсаторов внутрь детали после её распрессовки.

Углепластиковый каркас может быть реализован в ряде различных исполнений, таких как:

- каркас из монолитных ребер;
- каркас из трехслойных панелей (сотовых или иных);
- ферменный каркас из ПКМ профилей.

Все эти каркасы способны обеспечить необходимую жесткость оснастки, при этом материал для их изготовления может быть выбран исходя из КЛТР материала формируемой детали и формообразующей оболочки. Выбор же конкретного исполнения зависит в основном от технологических возможностей и специфики предприятия изготовителя. В рамках данной работы использовался каркас из трехслойных панелей (см. рис. 2).



Рис. 2 – Углепластиковый каркас с сегментом оболочки

Присоединение опорной структуры (каркаса) к формообразующей оболочке оснастки реализовано через клеевое соединение. Этот метод значительно упрощает технологический цикл изготовления высокоточной оснастки и снижает расходы на обслуживание при эксплуатации, но исключает возможность юстировки геометрии рабочей поверхности оснастки.

Исполнение компенсатора сборно-разборным из сегментов (см. рис. 3) с технологическими зазорами между ними с возможностью их съема внутрь оснастки, позволило снизить усилия при съеме детали (совместно с компенсатором) с основы и сделало менее жесткими требования к дополнительным приспособлениям для извлечения детали с оснастки. Количество сегментов компенсатора определялось габаритами изделия и их весовыми характеристиками, таким образом, чтобы их можно было извлечь без использования специальных громоздких приспособлений.

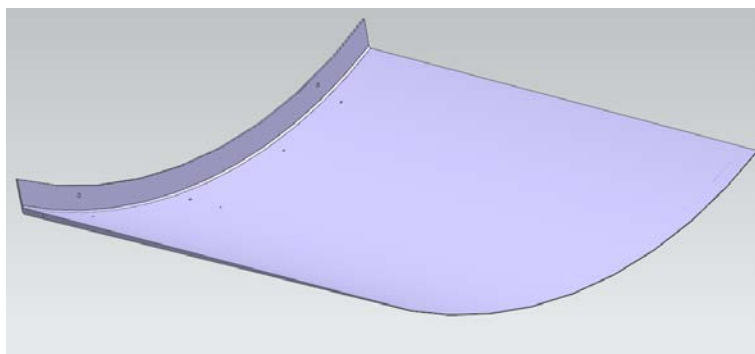


Рис. 3 – Модель сегмента компенсатора оснастки корпуса ДО

Сегменты компенсатора при сборке оснастки стягивались между собой для плотного прилегания к основе с обеспечением точности внутреннего контура изделия. В результате после выполнения сборочных операций оснастка выглядела монолитной конструкцией (рис. 4).



Рис. 4 – Оснастка корпуса двигательного отсека в сборе

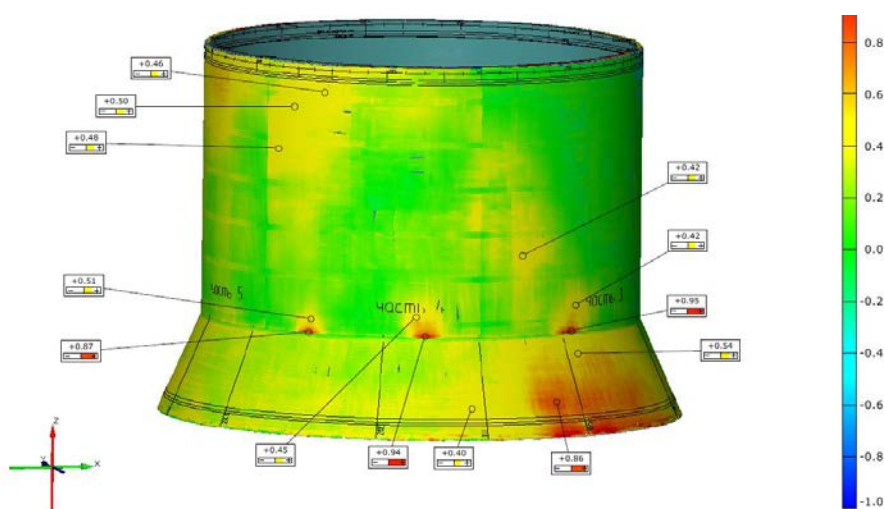


Рис. 5 – Результат измерения оснастки корпуса ДО

Данное конструктивно-технологическое решение позволило снизить трудоемкость и обеспечить заданные геометрические характеристики оснастки (см. рис. 5), а также осуществить съём изделия не имеющего технологического уклона по цилиндрической части, длина которой более 2000мм при диаметре 3400мм. На данной оснастки изготовлено три изделия, решение оформлено патентом RU 2 723 879 C1 «Оснастка для формования крупногабаритных изделий из композиционного материала», опубликованный 17.06.2020.

Проектирование и изготовление формообразующей оснастки корпуса переходного отсека

Формообразующая оснастка для изготовления корпуса переходного отсека (см. рис. 6) стала развитием идей, заложенных в оснастке для корпуса двигательного отсека с учётом недостатков, выявленных в процессе её эксплуатации, а также конструктивных особенностей нового изделия. Конструкция углепластикового опорного каркаса в целом повторяет конструкцию каркаса оснастки для корпуса двигательного отсека, так как данный элемент показал нужную жесткость и размеростабильность при близких форме и габаритах изделий.

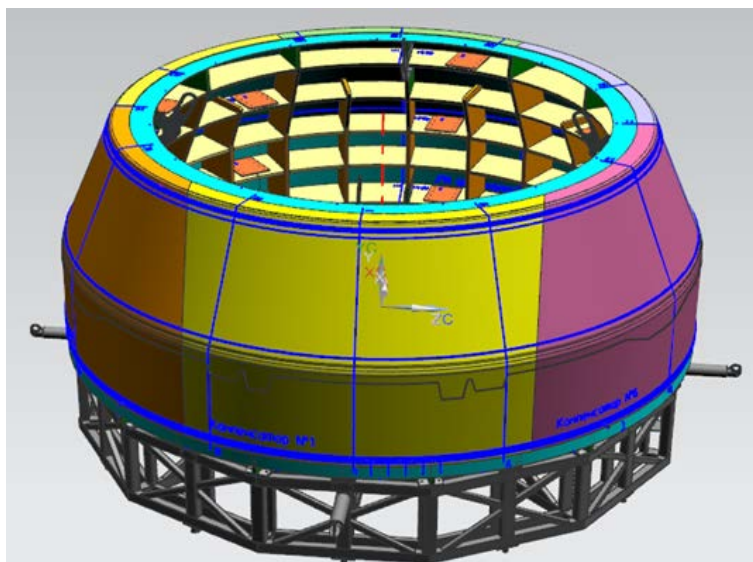


Рис. 6 – Модель оснастки корпуса переходного отсека

Конструкция основы и компенсаторов оснастки были подвергнуты значительной переработке. В представленном варианте основа оснастки не является формообразующей поверхностью, а выполняет функции опорной поверхности для компенсаторов, которые обеспечивает формообразование.

Данное решение обусловлено не только отсутствием в изделии технологических уклонов, но и наличием в конструкции корпуса внутренних усилений по конической и цилиндрической части, не позволяющих

осуществить съём изделия с оснастки после формования при исполнении её в монолитном варианте.

Таким образом на основу оснастки устанавливались 6 сегментов компенсатора (см. рис. 7) с прилеганием по конической и цилиндрической части изделия.



Рис. 7 – Сегмент компенсатора оснастки

Оснастка после сборки с компенсаторами представляет собой монолитную конструкцию (рис. 8), а изделие после формования извлекается с оснастки вместе с компенсаторами, которые впоследствии снимаются внутрь изделия.

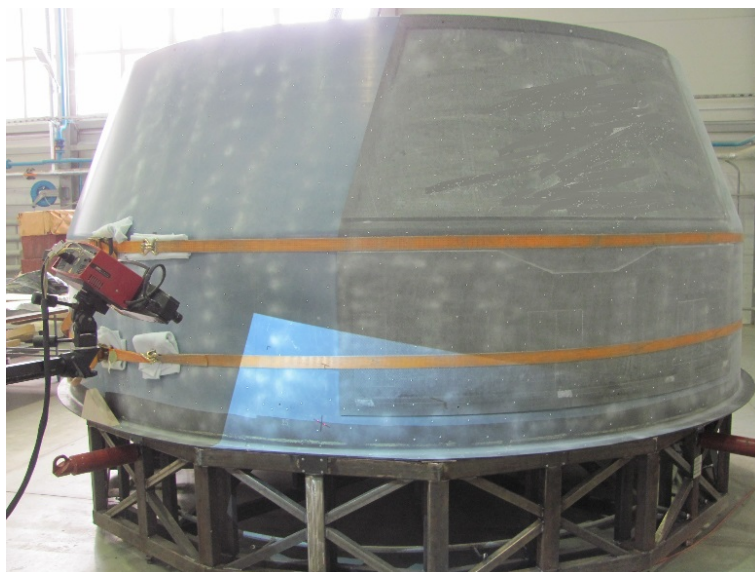


Рис. 8 – Оснастка корпуса переходного отсека в сборе

Контроль точности исполнения оснастки для формования показал высокую точность формообразующей поверхности (рис. 9). При диаметре 3400мм и высоте 1600мм отклонение от теории менее 1 мм.

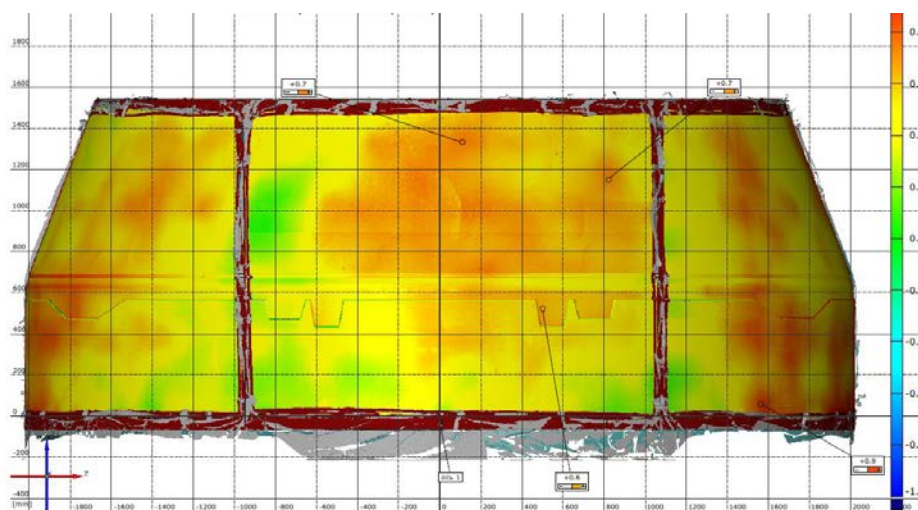


Рис. 9 – Результат измерения оснастки

Выводы

В результате проведенных работ предложена конструкция и технология для изготовления высокоточной крупногабаритной формообразующей оснастки из углепластика для изделий замкнутой формы.

Данное решение позволило эффективно изготовить крупногабаритную оснастку из ПКМ с высокой точностью и обеспечить успешный съем изделий не имеющих технологических уклонов.

УДК 678.01

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МИКРОДИСПЕРСНЫЕ ДОБАВКИ

В.Ф. Каблов¹, д.т.н.; О.М. Новопольцева¹, д.т.н.;

Н.А. Кейбал¹, д.т.н.; В.Г. Кочетков¹, к.т.н.;

Д.А. Крюкова

vg.kochetkov@mail.ru

¹*Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО
«Волгоградский государственный технический университет»,
404121, Волжский, ул. Энгельса, 42а*

Аннотация

Материалы, сохраняющие свою работоспособность в условиях высокотемпературного потока, находят широкое применение в ракетной, авиационной и морской промышленности. Для повышения эффективности работы таких материалов возможно использование в их составе функционально-активных микрогетерогенных добавок, представляющих собой системы полых микросфер и микроволокон, аппретированных элементоорганическим модификатором.

Ключевые слова:

эластомеры, резины, наполнители, микросферы, микроволокно, огнетеплостойкость, элементоорганические модификаторы

Abstract

Materials that retain their performance under high-temperature flow conditions are widely used in the rocket, aviation and marine industries. To obtain the efficiency of the materials, it is possible to use functionally active microheterogeneous substances in their composition, which are systems of hollow microspheres and microfibers finished with an organoelement modifier.

Keywords:

elastomers, rubbers, fillers, microspheres, microfibre, fire resistance, organoelement modifiers

Реферат

Изделия из эластомерных материалов применяются для кратковременной защиты сооружений и конструкций специального назначения в авиакосмической и морской технике. К огнетеплозащитным материалам предъявляется широкий спектр требований, которые зачастую бывают взаимоисключающими. Повышение эффективности таких материалов возможно при введении в их состав микрогетерогенных добавок, представляющих собой системы полых микросфер и микроволокон, аппретированных элементоорганическим модификатором.

Изделия из эластомерных материалов применяются для защиты конструкций специального назначения в авиакосмической и морской технике [1, 2]. К данным материалам предъявляется широкий спектр требований, которые зачастую бывают взаимоисключающими: улучшение одного из параметров может приводить к ухудшению других свойств. И перед исследователями стоит комплексная многофакторная задача поиска оптимального соотношения, позволяющего создать максимально эффективный материал.

Целью работы являлось исследование возможности применения синтезированного фосфоразотсодержащего соединения в качестве модификатора поверхности алюмосиликатных микросфер (МСФ) с фракционным составом 20–100 мкм и толщиной стенки 5–10 % от диаметра и алюмосиликатных микроволокон (МКВ), а также их влияние на комплекс вулканизационных, физико-механических, теплофизических и огнетеплозащитных свойств резин на основе этиленпропилендиенового каучука, содержащих 30 масс. ч. наполнителя (БС-120) и серную вулканизирующую группу. Разработанный модификатор представляет собой продукт взаимодействия дициандиамида и диметилфосфита в растворе фосфорной кислоты (ДДФ). Обработка поверхности микродисперсных компонентов позволяет повысить их сродство к эластомерной матрице, что в свою очередь положительно повлияет на физико-механические характеристики композиции. Наличие атомов фосфора и азота позволяет регулировать образуемую коксовую структуру, и за счет аминных функциональных групп можно прогнозировать повышение когезионной прочности композиции и адгезии материала к подложке [2].

Объекты и методы исследования

Для проведения испытаний были изготовлены вулканизаты резиновых смесей на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40, содержащие серную вулканизирующую группу, наполнитель (оксид кремния БС-120) и исследуемые функционально-активные добавки. Модификация поверхности микросфер или микроволокна проводилась 5 % водным раствором ДДФ. Далее композиция при перемешивании высушивалась до постоянной массы. Предлагаемый способ позволяет создавать функционально-активные системы, в которых на поверхности микросфер или микроволокон создается слой модификатора, обеспечивающий повышение огнетеплозащитных характеристик материала при сохранении прочностных показателей.

Для оценки огне- и теплостойкости образцов в соответствии с разработанной методикой определялись следующие параметры: зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазмотрона, потеря массы образца и скорость линейного горения. При высокотемпературном прогреве на поверхности образца создавалась температура порядка 2000 °С.

Аппретирование микросфер и микроволокон приводит к повышению огнетеплозащитных свойств вулканизатов: время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С увеличивается в среднем на 20–50 % по сравнению с образцом без волокон и на 10 % по сравнению с образцом, содержащим неаппретированные МСФ/МКВ. При этом кварцевые и кремнезёмные микроволокна, аппретированные ДДФ, характеризуются большей теплостойкостью и, следовательно, меньшей потерей массы вулканизатов, что может быть связано с наличием в их составе большого количества термостойкого диоксида кремния.

Использование микрогетерогенных добавок, представляющих собой системы полых микросфер и микроволокон, аппретированных элементоорганическим модификатором позволяет достичь указанных результатов за счет комплексной работы составляющих частей системы в зоне высокотемпературного воздействия.

Работа выполнена при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (шифр проекта FZUS-2021-0013) и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП-1507.2022.1)

Выводы

Наличие в составе ОТЗМ алюмосиликатных микросфер или микроволокна, аппретированных фосфоразоторганическим модификатором способствует проявлению синергического эффекта заключающегося в

увеличении теплозащитных свойств материала за счет повышения прочности кокса, усиления процессов карбонизации материала, что приводит к увеличению времени прогрева необогреваемой поверхности образца на 8–17 % и снижению скорости линейного горения на 6–17 % по сравнению с известными аналогами.

Список литературы

1. Zaikov G.E., Kalugina E.V., Gumargalieva K.Z. Fundamental regularities of thermal oxidation of heat-resistant heterochain polymers. *Thermal Stability of Engineering Heterochain Thermoresistant Polymers*. Utrecht, Boston, 2004. 280 p.
2. Каблов В.Ф. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами (часть 1): монография / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, О.М. Новопольцева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. Волгоград, 2016. 208 с.
3. Kablov V.F., Novopoltseva O.M., Kochetkov V.G., Lapina A.G., & Pudovkin, V.V. (2017). Elastomer heat-shielding materials containing aluminosilicate microspheres. *Russ. Engin. Res.*, **37**(12), 1059-1061. doi:10.3103/S1068798X17120085.
4. Kablov V.F., Keibal N.A., Kochetkov V.G., Motchenko A.O., & Antonov, Y.M. (2018). Research of the influence of carbon microfiber on the properties of elastomer fire-protective materials. *Russ. J. App. Chem.*, **91**(7), 1160-1164. doi:10.1134/S1070427218070145.

УДК 678.01: 536.495' 539.3 + 678.664'669

СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДЫ): НОВЫЙ ПОДКЛАСС ВЫСОКОТЕПЛОСТОЙКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ

А.Л. Диденко¹, к.х.н.; В.Е. Смирнова¹, к.ф.-м.н.; Г.В. Ваганов¹, к.т.н.;

Е.Н. Попова¹; Д.А. Кузнецов¹; В.М. Светличный¹, д.х.н.;

В.Е. Юдин¹, д.ф.-м.н.; В.В. Кудрявцев¹, д.х.н.

A.L. Didenko¹, V.E. Smirnova¹, G.V. Vaganov¹, E.N. Popova¹,

D.A. Kuznetsov¹, V.M. Svetlichniy¹, V.E. Yudin¹, V.V. Kudryavtsev¹

vanilin72@yandex.ru, ves@hq.macro.ru, glebvaganov@mail.ru, men682003@mail.ru,

79216366850@yandex.ru, valsvet@hq.macro.ru, yudinve@gmail.com, kudryav@hq.macro.ru

¹*Институт высокомолекулярных соединений РАН. 199004,*

Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., 31.

Аннотация

В связи с развитием области термоэластопластов представлены характеристики вновь синтезированных мультиблочных (сегментных) сополи(уретан-имидов) перспективных для разработки нового поколения термоэластопластичных материалов повышенной теплостойкости.

Ключевые слова:

термопластичные эластомеры, сегментные сополи(уретан-имиды), теплостойкость, динамические механические свойства

Annotation

In connection with the development of the field of thermoplastic elastomers, the characteristics of newly synthesized multiblock (segmental) copoly(urethane-

imides) promising for the development of a new generation of thermoplastic elastomer materials with increased heat resistance are presented.

Keywords:

thermoplastic elastomers, segmental copoly(urethane-imides), heat resistance, dynamic mechanical properties

Реферат

При использовании в качестве мономеров коммерчески доступных алифатических полиолов, терминированных 2,4-толуилنديизоцианатом, ароматических диангидридов и диаминов, получено семейство сополи(уретан-имидов), обладающих свойствами высокотеплостойких эластомеров. Полученные полимеры переработаны методом полива из раствора в пленки и методом литья под давлением из пресс-порошков в молдинги в форме лопаток. Термические и механические свойства пленок и молдингов охарактеризованы с помощью методов ТГА, ДСК, ДМА и кривыми растяжения. Проведено сравнение характеристик пленок и молдингов. Обнаруженные различия свидетельствуют о незначительной механохимической деструкции исходных полимеров при переработке в молдинги. По данным ТГА индексы термостойкости τ_5 (значения температуры, соответствующей 5%-ной потере массы) молдингов составляют 322 °С – 360 °С. Температуры стеклования молдингов по данным ДСК лежат в пределах -63 °С – -24 °С. По данным ДМА случае молдингов наблюдаются переходы стеклования алифатической и смешанной алифатико-ароматической фаз, сдвинутые в плюсовую область, и увеличение тангенса механических потерь. Полимерная система молдингов является более жесткой. Протяженность плато эластичности на температурных зависимостях модуля накопления достигает температуры 200 °С и выше. Молдинги в зависимости от строения исходных полимеров характеризуются значениями модуля Юнга (5–130 МПа) и деформации до разрыва (230–

900 %). Представленные полимеры удовлетворяют требованиям, предъявляемым к термоэластопластам, обладающим повышенной устойчивостью к тепловым нагрузкам.

Введение

В представленной работе рассматриваются общие вопросы получения и характеристики мультиблочных (сегментных) сополи(уретан-имидов), которые мы идентифицируем как продукты химической модификации полиимидов, обладающие свойствами высокотеплостойких эластомеров. Сополи(уретан-имиды) в известных пределах сочетают свойства важных для техники классов полимеров: полиуретанов и полиимидов.

На основе полиимидов получают практически все типы промышленных материалов (покрытия, пленки, волокна, пластические массы, пены и т. д.), способные к эксплуатации в разнообразных технических устройствах в течение тысячи часов при температуре 300 °С и, что важно, при высоких уровнях радиации [1–2]. Перспективны два технически важных продукта химической модификации полиимидов: полиамидоимиды и мультиблочные (сегментные) сополи(уретан-имиды). В настоящее время на рынке полимеров предлагается большое число промышленных марок полиамидоимидных термопластов. Соответственно, по синтезу, технологии, свойствам и применению полиамидоимидов имеется обширная литература [3–4]. Главным преимуществом полиамидоимидов по сравнению с полиимидами является их лучшая растворимость, т. е. перерабатываемость.

Сополи(уретан-имиды) исследованы меньше и их потенциал полностью еще не раскрыт. В структуре сополимеров содержатся плохо термодинамически совместимые жесткие блоки ароматических имидов, обрамленные уретановыми группами, и гибкие блоки алифатических полиэфиров. Определено, что при вариациях весового содержания в полимерных системах жестких и гибких блоков возможны переходы от

термопластичных полиимидов к сополи(уретан-имидным) эластомерам. Свойства эластомерных пленок сополи(уретан-имидов) различного химического состава приводятся в работах [5–7]. При этом сополи(уретан-имидные) эластомеры становятся более прочными и более устойчивыми к тепловым нагрузкам по сравнению с полиуретановыми эластомерами [8]. Ряд сополи(уретан-имидов) образуют расплавы, достаточно устойчивые для переработки в толстостенные изделия, т.е. перерабатываются по типу термопластов. В связи с постоянным ростом области термоэластопластов [9] закономерно возник пока еще академический интерес к сополи(уретан-имидам) как термоэластопластам нового поколения, обладающим высокой стойкостью к действию повышенных температур.

Цель настоящего сообщения – показать, что, располагая коммерчески доступными мономерами и стандартным оборудованием, можно варьировать теплостойкость и механические свойства целевых сополи(уретан-имидов) и получить в результате высоко теплостойкие термоэластопластичные полимеры нового поколения с конструкционными и иными функциональными свойствами.

Данные о методике исследования

Получение, идентификация и свойства пленок сополи(уретан-имидов), выбранных в представленной работе в качестве объектов исследования, описаны в деталях в [10–18]. При этом использовали полиэфир: поли(пропиленгликоль) с молекулярной массой 2300 г/моль (далее **2300**), поликапролактон с молекулярной массой 2000 г/моль (далее **2000**) и поли(диэтиленгликольадипинат) с молекулярной массой 2500 г/моль (далее **2500**); 2,4-толуиленизоцианат (далее **ТДИ**), диангидрид 1,3-бис(3',4'-дикарбоксифеноксифенокси)бензола (далее **Р**); диамины: 4,4'-бис-(4"-аминофеноксифенокси)бифенил (далее **ОДФО**), 1,4-бис(4"-

аминофеноксидифенилсульфон (далее СОД) и мета-фенилендиамин (далее МФДА). Растворитель N-метил-2-пирролидон (МП).

Образцы объемных изделий (молдингов) в форме лопаток получали при переработке пресс-порошков, приготовленных высаживанием полимеров из образовавшихся в процессе синтеза растворов сополи(уретан-имидов) в МП в 50%-ный водный этиловый спирт. Высаженные полимеры отфильтровывали и высушивали. Исходные пресс-порошки загружали в микроэкструдер DSM Xplore (Нидерланды) и проводили гомогенизацию расплава при температуре 170 °С в течение 5 мин. Затем расплав полимера загружали в литьевую машину и осуществляли впрыск расплава в пресс-форму. Образцы лопаток имели характерные размеры: 2 мм в толщину, 4 мм в ширину с длиной рабочей части 20 мм.

Образцы пленок и молдингов характеризовали с помощью методов ТГА, ДСКА, ДМА, а также кривыми растяжения.

Результаты и обсуждение

Следует иметь в виду, что при наработке целевых сополи(уретан-имидов) используется уже существующая мономерная база, которая соответствует получению полиуретанов и полиимидов: алифатические полиолы, 2,4-толуилنديизоцианат, ароматические диангидриды и диамины. Поликонденсационный процесс проводится по методу «одного реакционного сосуда» без выделения промежуточных продуктов на стадиях реакционной схемы (рис. 1). Первые две стадии реакционной схемы определяются химией полиуретанов и последующие – химией полиимидов. К настоящему времени процесс получения сополи(уретан-имидов) в лабораторных условиях хорошо отработан [12–18].

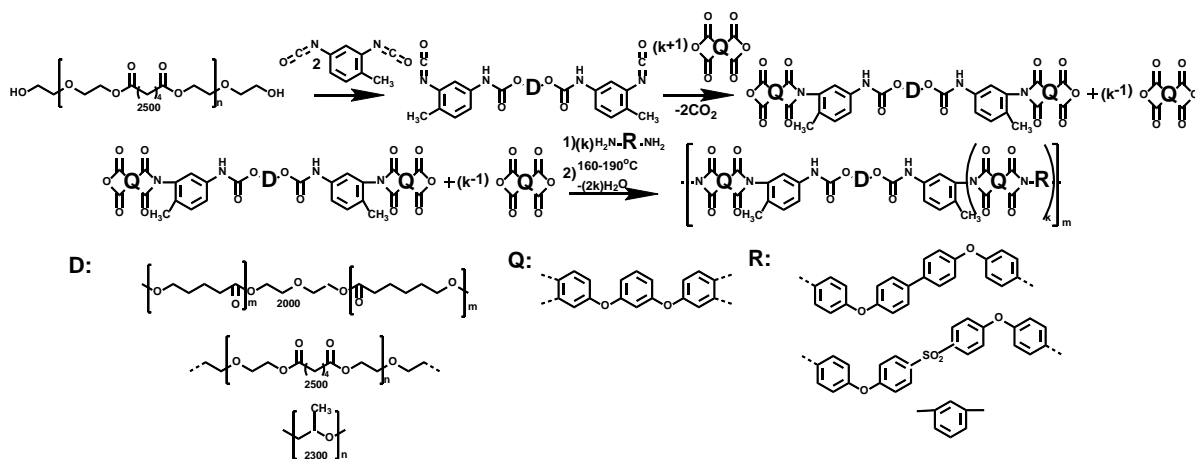


Рис. 1 – Реакционная схема процесса получения сополи(уретан-имидов)

По определению термоэластопластичные полимеры характеризуются температурами стеклования T_g , лежащими в отрицательной по шкале Цельсия области температур, имеют на температурных зависимостях динамического модуля протяженные плато высокоэластичности, отличаются высокими значениями деформации при растяжении и способны к переработке в толстостенные изделия по типу термопластов на стандартном оборудовании. Целесообразно провести сравнение свойств пленок и молдингов, полученных при переработке одних и тех же исходных сополи(уретан-имидов). Такое сравнение имеет смысл ввиду неизбежной механодеструкции полимеров при переработке термопластов.

Сравнение термостойкости (по результатам ТГА) и теплостойкости (по результатам ДСК) образцов пленок и молдингов, приготовленных при переработке одних и тех же исходных сополи(уретан-имидов), можно сделать по данным табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследования пленок и молдингов методами ТГА и ДСК

Сополи(уретан-имид)	пленки				молдинги			
	τ_5 , °C	T_m , °C (1 ск)	ΔH , Дж/г	T_g , °C (2 ск)	τ_5 , °C	T_m , °C (1 ск)	ΔH , Дж/г	T_g , °C (2 ск)
(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД)	347	53,7	9,86	-57,6	346			-63,7
(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО)	322	47,2	13,00	-65,0	322	-52,3 279,2	7,89 8,9	-62,7 70,3
(Р-ТДИ-2000-ТДИ-Р)(ОДФО)	301	52,6 41,7	6,95 21,92 0,19	-21,16 $T_{кр}$ -0,7C	325	37,4 42,7 $T_{кр}$ -14,4C	0,16 24,6 $T_{кр}$ 24,31	-23,8
(Р-ТДИ-2000-ТДИ-Р)(СОД)	304	48,0 40,9	7,33 1,54	-35,5	332	-	-	-34,0
(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(МФДА)	355	52,6	4,59	-30,8	360	-	-	-29,4

При сопоставлении значений индексов термостойкости τ_5 (температуры, при которой потеря массы образца составляет 5 %) видно, что величины индексов τ_5 заметно выше в случае молдингов. Разумно связать этот факт с высказанным выше предположением о превышении в случае молдингов относительного содержания ароматических блоков в сравнении с алифатическими за счет некоторой деструкции при переработке пресс-порошка в молдинг.

При сравнительном анализе результатов, полученных методом ДСК, образцов исследованных пленок и молдингов (табл. 1) следует, что в случае молдингов проявляется тенденция к усилению совместимости алифатических и ароматических блоков (микрофаз) в объеме полимеров. Примером тому служат данные рис. 2. На рис. 2 приводятся результаты исследования пленки и молдинга, полученных на основе сополи(уретан-имида) **(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО)**.

На кривой второго сканирования (рис. 2 б) проявляется эффект в области 70,3 °C, отвечающий, весьма вероятно, за плавление образовавшейся смешанной алифатико-ароматической фазы.

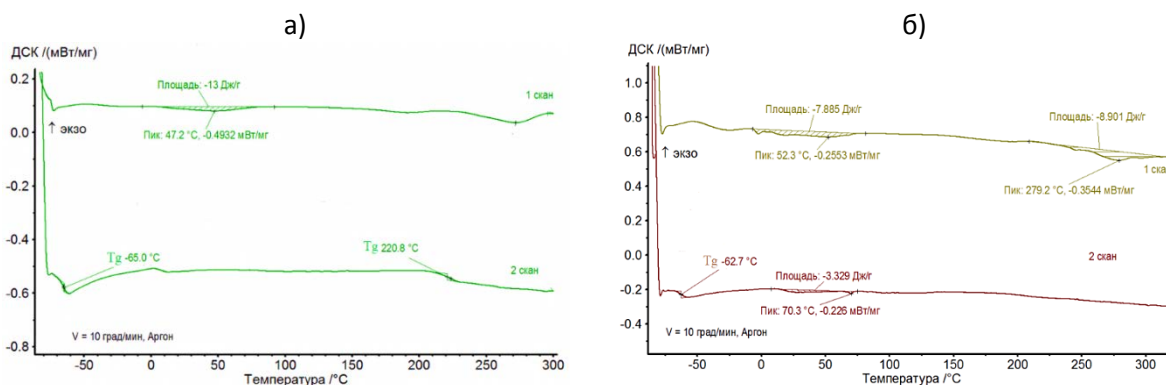


Рис. 2 – Кривые ДСК образцов пленки (а) и молдинга (б) сополи(уретан-имида) (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО)

Сравнительное исследование динамических механических свойств образцов пленок и молдингов указывает на некоторое ослабление эластических свойств полимерных систем в случае молдингов по сравнению с пленками (например, рис. 3 и 4).

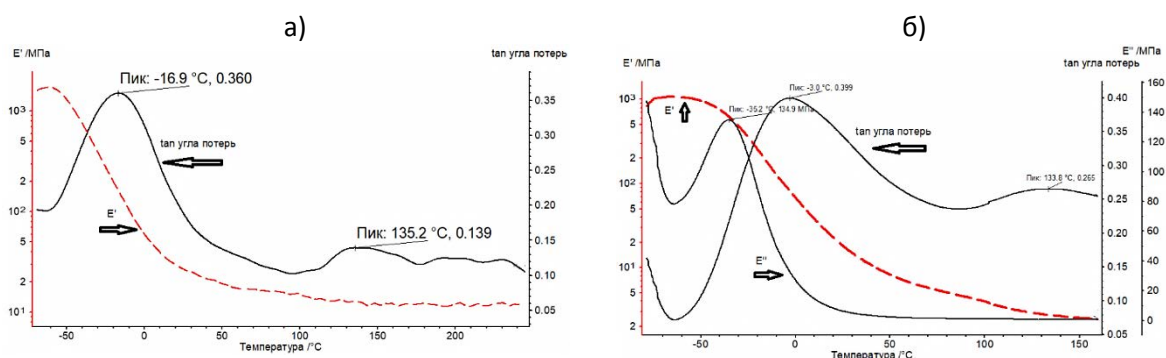


Рис. 3 – Кривые ДМА сополи(уретан-имида) в форме пленки (а) и молдинга (б), для образцов сополи(уретан-имида) (Р-ТДИ-2000-ТДИ-Р)(СОД)

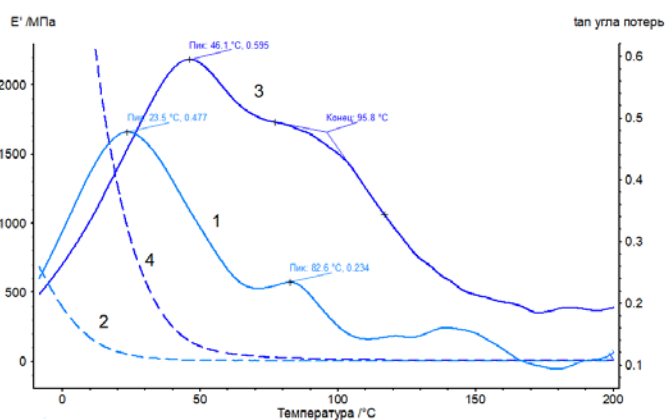


Рис. 4 – Температурные зависимости для образцов сополи(уретан-имида) (Р-ТДИ-2000-ТДИ-Р)(СОД) в форме пленки: $\text{tg}\delta$ (кривая 1) и E' (кривая 2) и в форме молдинга: $\text{tg}\delta$ (кривая 3) и E' (кривая 4)

На представленных на рис. 3, 4 кривых в случае молдингов наблюдается повышение температур переходов стеклования алифатической и смешанной фаз в плюсовую область и увеличение тангенса механических потерь. Полимерная система является более жесткой.

Образцы молдингов демонстрируют типичные для эластомеров деформационно-прочностные свойства (табл. 2) с высокими значениями удлинения при разрыве (сотни %) и сравнительно не высокими значениями модулями упругости (несколько МПа). Однако следует отметить, что несколько более высокие значения модуля упругости, прочности при разрыве и удлинения при разрыве (табл.2) имеют образцы пленок, которые сформованы непосредственно из растворов сополи(уретан-имидов), полученных в результате поликонденсационного процесса. При сопоставлении деформационно-прочностных свойств молдингов и пленок следует иметь ввиду, что наряду с многими другими факторами в пленках при формовании имеет место плоскостная ориентация полимерных цепей, тогда как в случае молдингов (пластиков) такая ориентация отсутствует.

Таблица 2

Механические характеристики полученных из поли(уретан-имидов) пленок и молдингов

Сополи(уретан-имид)		E, МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
(P-ТДИ-2500-ТДИ-P)(МФДА)	Пленка	6,2 ± 0,4	42,9 ± 4,9	1431 ± 82
	Молдинг	5,1 ± 0,3	10,8 ± 1,5	918 ± 59
(P-ТДИ-2000-ТДИ-P)(ОДФО)	Пленка	145,1 ± 18,1	25,42 ± 0,8	341 ± 31
	Молдинг	131,1 ± 21,6	7,55 ± 0,2	229 ± 25
(P-ТДИ-2000-ТДИ-P)(СОД)	Пленка	35,1 ± 5,8	28,15 ± 0,8	1020 ± 20
	Молдинг	29,5 ± 7,8	15,43 ± 0,2	681 ± 0,7
(P-ТДИ-2300-ТДИ-P)(СОД)	Пленка	20,9 ± 0,9	9,63 ± 0,37	524 ± 25
	Молдинг	20,9 ± 0,9	9,63 ± 0,37	235 ± 13

Подводя итоги, можно сказать, что исследованные сополи(уретан-имиды) обладают свойствами термоэластопластов повышенной термостойкости.

Выводы

Охарактеризованы теплостойкость и механические свойства лабораторных образцов пленок и молдингов вновь синтезированных полимеров, представляющих собой продукты химической модификации полиимидов полиуретанами. Синтезированные сополимеры превосходят полиуретановые эластомеры по показателям прочности и устойчивости к действию повышенных температур и способны к переработке по типу термопластов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794). (We acknowledge funding from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2020-794))

Список литературы

1. Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Laius L.A. Polyimides Thermally Stable Polymers. Consultants Bureau, N.Y., 1987, P. 318.
2. K.L. Mittal, Ed., Polyimides: Synthesis, Characterization, and Applications, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1984.
3. J.-Y., Jeon, & T.-M. Tak, Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62(5), 763–769. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19961031\)62:5<763::aid-app7>3.0.co;2-u](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19961031)62:5<763::aid-app7>3.0.co;2-u)
4. M., Zuo, & T. Takeichi, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997, 35(17), 3745–3753. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-0518\(199712\)35:17<3745::aid-pola14>3.0.co;2-d](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0518(199712)35:17<3745::aid-pola14>3.0.co;2-d)
5. Ueda T., Inoue S.-I. Organic Polymer Materials, 2018, V.8, 11. <https://doi.org/10.4236/ojopm.2018.81001>
6. Jonquieres A., Clement R., Lochon P., Prog. Polym. Sci, 2002, V.27, 1803. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00024-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00024-2)

7. Solimando X., Babin J., Arnal-Herault C., Wang M., Barth D., Roizard D., Doillon-Halmenschlager J.-R., Poncot M., Royaud I., Alcouffe P., David L., Jonquires A. *Polymer*, 2017, V.131, 56.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.007>

8. Зонненшайн М.Ф. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение, пер. с англ. яз. СПб. ЦОП «Профессия», 2018. С. 576.

9. Холден Г., Крихедьдорф Х.Р., Куирк Р.П., Термоэластопласты, СПб. ЦОП «Профессия», 2011, Перевод с англ. 3-го изд. (Thermoplastic Elastomers) под ред. Смирнова Л.Б.С.720

10. Didenko A.L., Yudin V.E., Smirnova V.E., Gofman I.V., Popova E.N., Elokhovskii V.Yu., Svetlichnyi V.M., Kudryavtsev V.V. *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods, and Technologies*, 2014, V. 8, <http://www.scientific-publications.net>, [https://www.scientific-publications.net/ru/article/1000143/\(https://www.scientific-publications.net/get/1000002/1401698332577960.pdf\)](https://www.scientific-publications.net/ru/article/1000143/(https://www.scientific-publications.net/get/1000002/1401698332577960.pdf))

11. Didenko A., Smirnova V., Vaganov G., Popova E., Elokhovskii V., Toloshko O., Vasilyeva E., Kuznetcov D., Svetlichnyi V., Yudin V., Kudryavtsev V. *Materials, Methods and Technologies*, 2018,12, 144-158.
<https://www.scientific-publications.net/get/1000030/1536243749619408.pdf>
Materials, Methods & Technologies, 2018, V. 12. <https://www.scientific-publications.net/ru/article/1001690/>

12. Didenko A., Kuznetcov D., Smirnova V., Vaganov G., Ivanov A., Yudin V., Kudryavtsev V. *Nano Hybrids and Composites*, 2022,V. 34, P. 23–28.
<https://doi.org/10.4028/p-rcjpez>

13. Didenko A.L., Kuznetcov D.A., Smirnova V.E., Bogdanov E.A., Vaganov G.V., Ivanov A.G., Kobrykhno I.A., Vasil'eva E.S., Tolochko O.V., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. *Russian Journal Of Applied Chemistry*, 2021, V. 94, #9, P. 1240-1259. <https://doi.org/10.1134/S107042722109007X>

14. Didenko A.L., Kuznetcov D.A., Smirnova V.E., Vaganov G.V., Ivanov A.G., Popova E.N., Elokhovskiy V.Y., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. Russian Journal Of Applied Chemistry, 2020, V. 93, #1, P. 45–56. <https://doi.org/10.1134/S107042722001005X>

15. Didenko A.L., Kuznetcov D.A., Smirnova V.E., Popova E.N., Vaganov G.V., Ivanov A.G., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. Russian Chemical Bulletin, 2020, **69**(2), 369–377. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2769-8>

16. Didenko A.L., Kuznetsov D.A., Vaganov G.V., Smirnova, V.E. Popova E.N., Ivanov A.G., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. Polymer Science, Series C, 2020, **62**(2), 90–110. <https://doi.org/10.1134/s1811238220020046>

17. Didenko A.L., Kuznetcov D.A., Vaganov G.V., Smirnova V.E., Popova E.N., Ivanov A.G., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. Key Engineering Materials, 2020, 869, 280–295. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.869.280>

18. Didenko A.L., Kuznetcov D.A., Vaganov G.V., Smirnova V.E., Popova E.N., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V., Tolochko O.V., Vasilyeva E.S. Russian Chemical Bulletin, 2019 V. **68**, #8, 1603–1612. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2599-8>

УДК 620.171.3

ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ КЛЕЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ОПОРНЫХ УЗЛОВ

Е.Ю. Куприкова¹; Г.М. Разина¹; Н.В. Степанов¹, к.т.н.

THE CHOICE OF RATIONAL PARAMETERS OF GLUE CONNECTION AT DESIGN OF SUPPORT UNITS

E.U. Kuprikova¹; G.M. Razina¹; N.V. Stepanov¹ (Cand.Sc.)

eukuprikova@mail.ru, galarasina@gmail.com, stepnv@obninsk.ru

¹*АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск, Калужская обл., Россия*

¹*«JSE «Technologiya» named after A.G. Romashin», Obninsk, Kaluga Region, Russia*

Аннотация

Представлены рекомендации по выбору рациональных параметров конструкции при проектировании типовых опорных узлов трехслойных панелей. Рекомендации разработаны, исходя из определения несущей способности опорных узлов по критерию максимальной нагрузки, не вызывающей остаточных деформаций панели, а также с учетом склеивания втулки без приложения давления между склеиваемыми поверхностями.

Ключевые слова:

опорный узел, прочность клеевого соединения, зазор, трехслойная конструкция

Abstract

Recommendations about the choice of rational parameters of a construction at design of standard support units of three-layer panels are submitted. Recommendations are developed, proceeding from definition of the bearing ability of support units by criterion of the maximum load which is not causing residual deformations of the panel and also taking into account pasting of the plug without application of pressure between the stuck together surfaces.

Keywords:

support unit, shear strength, gap, three layer honeycomb structure

Введение

Использование трехслойных конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) в качестве несущих слоев (обшивок) и сверхлегких сотовых заполнителей существенно повышает массовую эффективность космических аппаратов [1, 2, 3]. По сравнению с металлическими аналогами, применение ПКМ позволяет добиться снижения массы до 50 % [4]. Современные исследования показывают, что дальнейшее совершенствование трехслойных конструкций возможны за счет оптимизации конструктивно-технологических решений (КТР) по окантовочным элементам, локальным усилениям для передачи сосредоточенных усилий (опорных узлов) [4] и т. п. Учитывая, что в трехслойных конструкциях космических аппаратов (см. рисунок 1) используется более сотни опорных узлов, задача повышения их массовой эффективности является весьма актуальной.



Рис. 1 – Грузовая платформа космического летательного аппарата

Современные конструктивно-технологические решения трехслойных конструкций призваны не только улучшать прочностные характеристики изделия, но и повышать технологичность дорогостоящей продукции. Исходя из этих требований необходимо при проектировании разрабатывать КТР:

- обеспечивающие стабильность показателей прочности;
- использующие для реализации бездефицитные материалы;
- позволяющие снизить производственный цикл;
- обеспечивающие ремонтпригодность изделия.

Одним широко применяемых в трехслойных конструкциях элементов является опорный узел. Чаще всего он представляет собой усиленную полимерным наполнителем сотовую структуру со сквозным отверстием под металлическую втулку (см. рисунок 2). Заполненная полимерным наполнителем область сотовой структуры служит для передачи локальной нагрузки, распределяя ее по границе зоны заполнения, а втулка – для фиксации стыковочного элемента через крепеж (винты, заклепки, шпильки). Прочность клеевого соединения втулки и трехслойной конструкции имеет немаловажное значение для несущей способности опорного узла [5].

Трехслойная панель

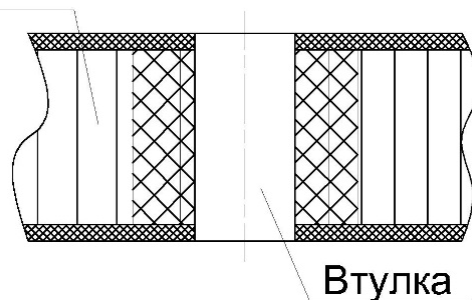


Рис. 2 – Продольный разрез опорного узла

В представленном решении из-за конструктивных особенностей узла невозможно осуществить давление между склеиваемыми поверхностями, от которого зависит прочность склейки [6], поэтому особого внимания требует задача исследования факторов, влияющих на прочность такого соединения.

При проектировании опорного узла следует управлять сразу тремя параметрами, определяющими несущую способность: диаметром зоны усиления сотовой структуры полимерным наполнителем, внешним диаметром втулки и величиной зазора между склеиваемыми поверхностями.

Влияние основных конструктивных параметров на несущую способность опорных узлов

Несущая способность узла определяется площадью зоны заполнения сотовой структуры [7]. С ее увеличением возрастает количество стенок сот в зоне контакта с полимерным наполнителем (рисунок 3), в результате чего возрастает величина локальной нагрузки, которую способен без разрушения выдержать опорный узел.

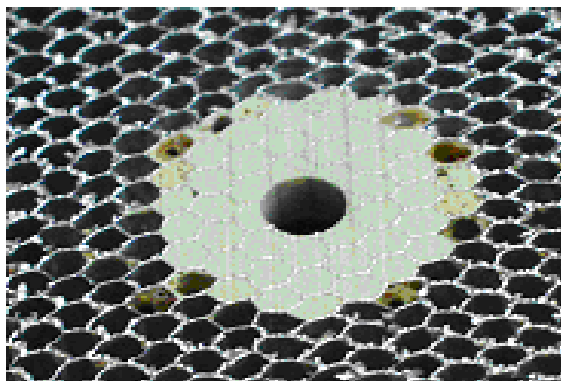


Рис. 3 – Поперечный разрез опорного узла без втулки

Результаты испытаний образцов показали, что при вклейке в сотовую структуру втулки малого диаметра разрушение по клеевому слою может произойти раньше разрушения стенок сот, примыкающих к усиленной полимерным наполнителем зоне. Для обеспечения заданных требований по нагрузке на узел необходимо подобрать оптимальные соотношения диаметров усиления и втулки. Кроме того, необходимо учесть еще один конструктивный параметр – величину зазора между склеиваемыми поверхностями, определяющую прочность клеевого соединения.

Зависимость значения сосредоточенной нагрузки на узел от диаметра зоны усиления представлена на рисунке 4 [4]. Исследования проводились на трехслойной панели с углепластиковыми обшивками и сотовым наполнителем из алюминиевой фольги (ячейка 2.5 мм, толщина фольги 30 мкм). Строительная высота панели 21,2 мм. В работе [7] изложен метод расчета несущей способности узла, позволяющий определить диаметр усиления сотовой структуры и учитывающий характеристики сотового наполнителя и несущих слоев. На рисунке 4 показаны расчетная и экспериментальная зависимости для панели.

В проектировании опорных узлов вторым шагом после расчета диаметра зоны усиления следует расчет параметров втулки и величины зазора между склеиваемыми элементами.

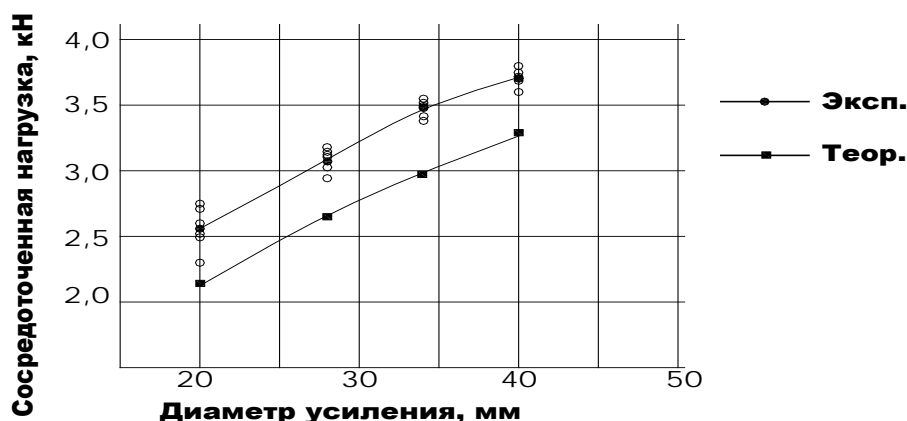


Рис. 4 – Зависимость разрушающей нагрузки от диаметра усиления

Основные элементы типового опорного узла трехслойной конструкции панели представлены на рисунке 5. Значение разрушающей нагрузки зависит от внешнего диаметра втулки, определяющего площадь поверхности клеевого соединения, и величины зазора между втулкой и отверстием в панели.

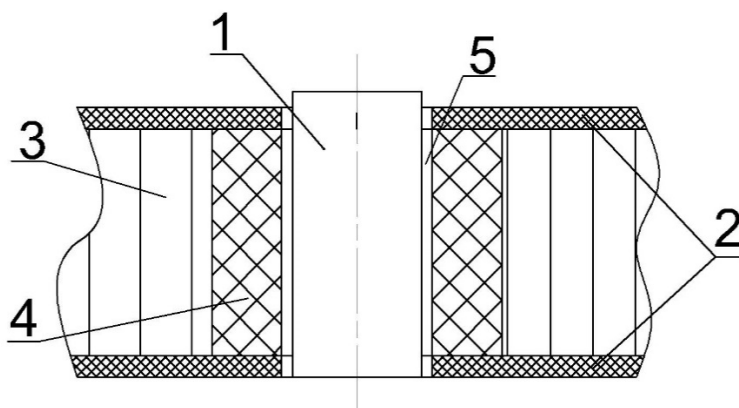


Рис. 5 – Основные элементы опорного узла:

- 1 – втулка; 2 – обшивки; 3 – сотозаполнитель; 4 – полимерный наполнитель;
- 5 – зазор между втулкой и панелью, заполненный клеевой композицией

Для определения значений предела прочности клеевого соединения втулки с панелью использовалась схема нагружения, представленная на рисунке 6. В ходе испытаний определялась разрушающая нагрузка, рассчитывался предел прочности клеевого соединения на сдвиг.

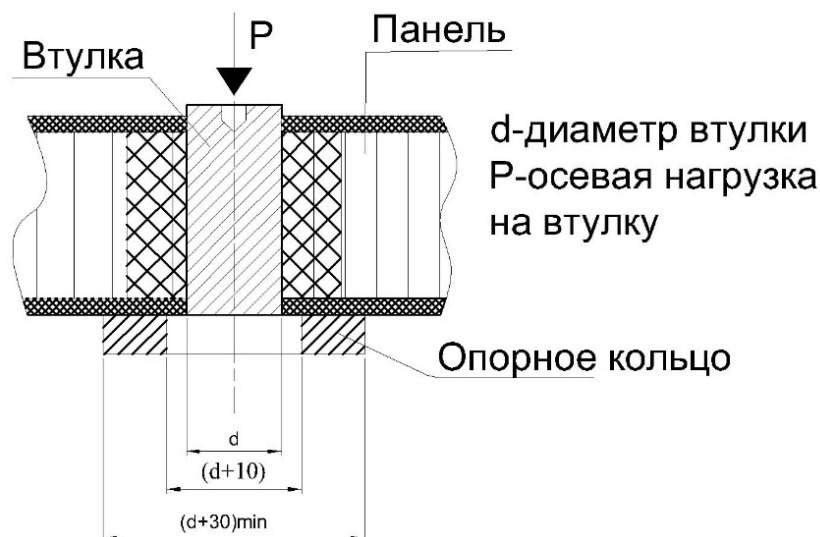


Рис. 6 – Схема нагружения узла соединения

Основные параметры объектов исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры объекта исследования

Строительная высота панели, мм	Диаметр втулки, мм	Значение зазора между втулкой и отверстием, мм
24	28	0,1
24	28	0,3
24	28	0,6
24	28	0,9
24	28	1,2

Опорные узлы для исследований были сформированы в трехслойной панели с обшивками из углепластика и сотовой структурой из алюминиевой фольги. Соединение основных элементов выполнено клеевой пленкой горячего отверждения ВК-36, зона усиления сот сформирована в процессе сборки-склейки панели полимерным наполнителем со стеклянными микросферами. Втулка изготовлена из алюминиевого сплава, в качестве клеевой композиции применялся многокомпонентный клей холодного отверждения ВК-9.

Результаты испытаний показаны на рисунке 7.

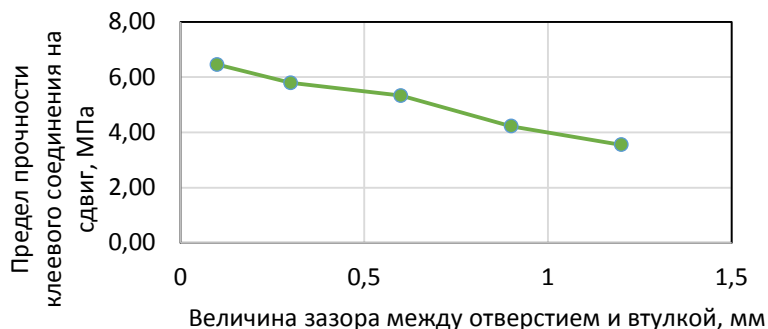


Рис. 7 – Зависимость предела прочности клеевого соединения от величины зазора

Исходя из полученных значений предела прочности на сдвиг клеевого соединения, можно определить диаметр втулки по значению разрушающей нагрузки:

$$d = \frac{Ff}{\pi H \tau}$$

где: d – диаметр втулки; F – разрушающая нагрузка на узел; π – число π , равное 3,14; H – строительная высота трехслойной конструкции; τ – предел прочности при сдвиге (с учетом величины зазора); f – коэффициент запаса прочности (в данной работе $f=1,5$).

Исходя из геометрических особенностей сотовой структуры следует учитывать, что ширина зоны усиления за пределами диаметра втулки должна быть не менее величины диаметра вписанной окружности сотовой ячейки. При стороне ячейки 2,5 мм ширина кольца вокруг контура втулки должна быть не менее 5 мм. Поэтому, возвращаясь к представленной на рисунке 3 зависимости, можно определить максимальный диаметр втулки для каждого использованного для построения зависимости усиления. Для усилений 20, 28, 34 и 40 мм максимально возможные диаметры втулок 10, 18, 24 и 30 мм соответственно. Для определения минимально возможных диаметров проводятся расчеты по указанной выше формуле.

В результате алгоритм проектирования опорного узла выглядит следующим образом:

- исходя из заданной сосредоточенной нагрузки определяется диаметр зоны усиления;
- вычисляется максимально возможный диаметр втулки d_{\max} ;
- исходя из заданной точности позиционирования втулки задается величина зазора между втулкой и отверстием,
- определяется предел прочности клеевого соединения по зависимости, представленной на рисунке 7;
- производится расчет минимально возможного диаметра втулки d_{\min} ;
- при условии $d_{\max} \geq d_{\min}$ диаметр втулки определяется в интервале между этими значениями;
- при условии $d_{\max} < d_{\min}$ производится увеличение диаметра зоны усиления сотовой структуры.

В таблице 2 представлены расчеты минимально возможных диаметров втулок для трехслойной панели, параметры которой использованы для определения зон усиления на рисунке 4. Нагрузки на узел взяты из расчетных значений, представленных на диаграмме.

Таблица 2

Расчетные значения минимально возможных диаметров втулки

Заданная нагрузка, Н	Диаметр усиления, мм	Максимальный диаметр втулки, мм	Величина зазора, мм	Предел прочности клеевого соединения, МПа	Минимальный диаметр втулки, мм
2100	20	10	0,3	5,8	8,2
			0,6	5,3	9,0
			0,9	4,2	11,3
2700	28	18	0,3	5,8	14,8
			0,6	5,3	16,2
			0,9	4,2	20,4
3000	34	24	0,3	5,8	19,7
			0,6	5,3	21,5
			0,9	4,2	27,2
3300	40	30	0,3	5,8	24,6
			0,6	5,3	26,9
			0,9	4,2	33,9

Анализ полученных данных показал: при больших зазорах между склеиваемыми поверхностями размеры диаметра втулок выходят за рамки конструктивно возможных, что требует увеличения зоны усиления. Кроме того, данный пример наглядно продемонстрировал, что величина зазора между втулкой и отверстием является важным параметром при разработке КТР опорных узлов.

Заключение

При проектировании опорных узлов следует управлять тремя основными параметрами, влияющими на несущую способность:

- диаметром зоны усиления сотовой структуры полимерным наполнителем;
- диаметром вклеиваемой в трехслойную панель втулки;
- величиной зазора между склеиваемыми поверхностями.

Для учета влияния величины зазора на несущую способность опорного узла необходимо предварительно провести исследования и составить экспериментальные зависимости предела прочности на сдвиг клеевого соединения от величины зазора с учетом материала втулки, полимерного наполнителя и клеевой композиции.

Список литературы

1. Применение трехслойных сотовых конструкций в космических аппаратах/ Н.А. Тестоедов, В.Н. Наговицин, М.Ю. Пермяков /Вестник СибГАУ. 2016. Том 17. № 1. С. 200–211.
2. Исследование свойств углепластиковых сотовых структур для легковесных конструкций ракетно-космического назначения/ А.В. Дегтярев, А.М. Потапов /Техническая диагностика и неразрушающий контроль. 2012. №3. С. 20-26/ [Электронный ресурс]. - Режим доступа: URL: <https://www.patonpublishinghouse.com/tdnk/pdf/2012/pafarticles/03/5/pdf> (дата обращения: 09.03.2022)

3. Применение в конструкции сотовых панелей космических аппаратов опорных узлов/ Е.А. Иванов, В.Н. Наговицин / Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации. 2021. №20. С. 332-334/ [Электронный ресурс]. - Режим доступа: URL: <https://www.elibrary.ru/item/asp?id=47243034> (дата обращения: 28.02.2022)

4. Степанов Н. В. Разработка методики проектирования опорных узлов для трехслойных сотовых платформ космических аппаратов: дис. – диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Государственный научный центр РФ ФГУП "ОНПП" Технология", Обнинск, 2007.

5. Проектирование узлов авиационных конструкций: учебное пособие/ Д.М.Козлов; под. Ред. д-ра техн. наук, проф. В.А. Комарова. - Самара: Изд-во Самарского университета, 2017. 25 с.

6. Кардашов Д.А., Петрова П.А. Полимерные клеи. Создание и применение. М: Химия, 1983. С. 182.

7. Степанов Н. В. Определение несущей способности опорных узлов в трехслойных конструкциях с сотовым наполнителем // Механика композиционных материалов и конструкций. 2008. Т. 14. №. 1. С. 49–64.

**ВЛИЯНИЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НЕРАВНОВЕСНОЙ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ
НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ СВМПЭ-ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА**

И.К. Некрасов¹, И.Ш. Абдуллин², Н.В. Корнеева³, А.В. Кормаков⁴,
А.С. Крайнов⁴, Е.Ф. Харченко⁴, И.К. Крылов⁵, В.В. Кудинов⁵

**INFLUENCE OF LOW-ENERGY IONS OF
NON-EQUILIBRIUM LOW-TEMPERATURE PLASMA
ON THE FORMATION OF POLYMERIC COMPOSITES
BASED ON UHMWPE FIBER MATERIAL**

I.K. Nekrasov¹, I.Sh. Abdullin², N.V. Korneeva³, A.V. Kormakov⁴, A.S. Kraynov⁴,
E.F. Kharchenko⁴, I.K. Krylov⁵, V.V. Kudinov⁵

¹*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет" (ФГАОУ ВО КФУ)*

¹*Federal state autonomous educational institution of higher education "Kazan (Volga Region) Federal University"*

²*НПО "Плазма ВСТ"*

²*Open Joint Stock Company "Plasma VST"*

³*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)*

³*Federal State-Financed Institution of Science N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Federation N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (FRC CPC RAS)*

⁴*АО «Армоком»*

⁴*Open Joint Stock Company «Armosot»*

⁵*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)*

⁵*Federal State-Financed Institution of Science A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the Russian Academy of Sciences (JSC "RAS") A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the Russian Academy of Sciences (IMET RAS)*

Аннотация

Создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе СВМПЭ-волокон является актуальным направлением, поскольку такие ПКМ с плотностью 1,0–1,4 г/см³ из nano кристаллических высокопрочных высококомодульных СВМПЭ-волокон перспективны для снижения веса изделий. Проблемой являются низкие адгезионные свойства СВМПЭ – волокнистого материала, которые удалось повысить плазменной обработкой в высокочастотном ёмкостном (ВЧЕ) разряде. Исследовано управление свойствами ПКМ с помощью ВЧЕ-плазмы, и влияние различных видов растворителей на термопластичную матрицу. Также показана эффективность использования реактопластов в качестве матрицы. Установлено, что применение ВЧЕ-плазмы представляет большой научный и практический интерес.

Ключевые слова:

СВМПЭ, полимерные композиционные материалы, эпоксидная матрица

Annotation

Creation of polymeric composite materials (PCM) on the basis of UHMWPE fibers is the actual direction, as such PCM with density 1.0–1.4 g/cm³

from nanocrystalline high-strength high-modular UHMWPE fibers are perspective for weight reduction of products. The problem is the low adhesive properties of UHMWPE-fiber material, which have been improved by plasma treatment in a high-frequency capacitive (HFC) discharge. The control of PCM properties by means of HFe plasma and the influence of different types of solvents on the thermoplastic matrix were investigated. The efficiency of the use of react plastics as a matrix is also shown. It is established that the application of HFe-plasma is of great scientific and practical interest.

Keywords:

UHMWPE, polymer composites, epoxy matrix

Реферат

В статье представлены результаты, полученные при исследовании СВМПЭ материалов, таких как нити, жгуты и ткани. Исследовалось влияние потока низкоэнергетических ионов на различные свойства данных материалов. Для трощеного некрученого жгута из 10 СВМПЭ нитей выявлено, что после обработки разрывное удлинение претерпело ослабление всего лишь на 3 %.

Проведены эксперименты по определению зависимости содержания связующего и скорости 50 % не пробития (V50 %) от растворителя для термопластичной матрицы. Показано, что для спирто-ацетоновой смеси происходит уменьшение содержание связующего на 15 % и V50 % на 20 %, а для дистиллированной воды – повышение на 23 % и на 9 % соответственно.

Показаны результаты испытаний СВМПЭ ткани с ацетоновым растворителем для матрицы по таким параметрам, как изгиб (σ) и сдвиг (σ), по которым наблюдается повышение на 125 % и 344 % соответственно. Для скорости 50% не пробития наблюдается понижение на 15 %.

Введение

Выбор СВМПЭ материалов в качестве объектов исследования объясняется уникальной комбинацией их свойств. Высокая прочность, высокий удельный модуль, высокая энергия адсорбции в сочетании с лёгкостью представляют большой интерес при изготовлении КМ для таких отраслях как авиастроение и космонавтика, энергетическое и транспортное машиностроение и другие. Поэтому мировой интерес к высокопрочным высокомодульным полиэтиленовым волокнам и тканям на их основе возрастает [1, 2].

СВМПЭ-волокна, являясь многофиламентным высокопрочным высокомодульным полиэтиленовым волокном, представляет собой пучок, содержащий от 900 до 2000 (и более) мононитей или филаментов. Многофиламентные волокна из СВМПЭ благодаря уникальным исходным характеристикам могут служить основой для создания сверхлегких высокопрочных ПКМ. Низкая поверхностная энергия волокон в исходном состоянии препятствует возникновению физико-химического взаимодействия СВМПЭ-волокна с полимерной матрицей. Представляет интерес активация поверхности СВМПЭ-волокон, известных своей инертностью. Повышение адгезионной способности волокна к матрице позволит получать монолитный ПКМ, как на основе однонаправленно и перекрестно уложенных волокон, так и с использованием тканей различного плетения на их основе [3].

В книге [4] описано определение краевого угла смачивания по растеканию капли воды на двух образцах СВМПЭ ткани: без обработки и с ней. Для образца ткани, который не подвергался обработке, среднее значение краевого угла смачивания Θ составляло $87,5^\circ$, т.е. поверхность исходной ткани из волокон СВМПЭ являлась гидрофобной (рис. 1(а)). За результат измерения равновесного краевого угла смачивания принималось среднеарифметическое значение величин угла шести капель воды. При

нанесении капли на ткань, обработанную потоком низкоэнергетических ионов, капля жидкости растекалась в тонкую пленку на поверхности ткани. Равновесный краевой угол в этом случае не устанавливался, что свидетельствовало о полном смачивании или растекании капли рисунок 1(б).



Рис. 1 – Растекание капли по СВМПЭ поверхности до (а) и после (б) обработки в потоке низкоэнергетических ионов [4]

В связи с возможной территориальной удаленностью процессов получения волокон, ткачества и изготовления ПКМ, и, следовательно, наличием времени хранения ион активированных волокон и тканей, так же в книге [4] описаны исследования по устойчивости воздействия потоком низкоэнергетических ионов во времени. Результаты изменения капиллярных свойств СВМПЭ волокон различных производителей приведены на рис. 2.

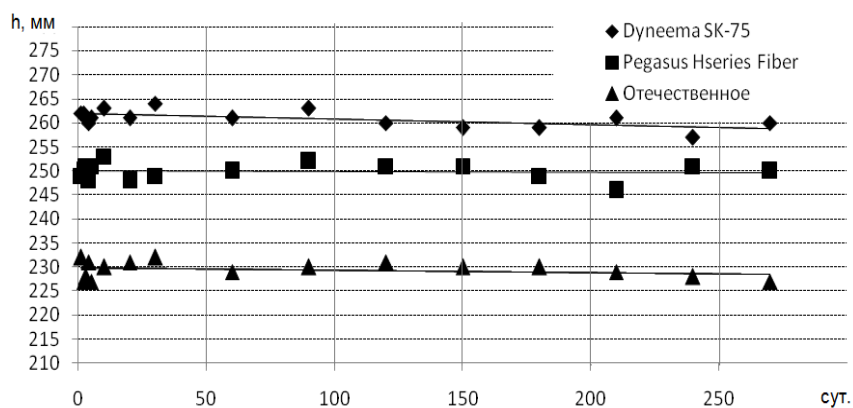


Рис. 2 – Изменение капиллярных свойств СВМПЭ волокон обработанных потоком низкоэнергетических ионов во времени [4]

Как видно из графика, представленного на рис. 2, устойчивость обработки потоком низкоэнергетических ионов на СВМПЭ-волокна сохраняется во времени, претерпевая лишь небольшие изменения.

Цель исследований – повышение поверхностной энергии СВМПЭ-волокон для усиления межфазного взаимодействия между волокном и матрицей при получении ПКМ.

Методика изготовления образцов КМ и проведения исследований

Объектами исследования служили: СВМПЭ-волокна, ткани и нетканые материалы и полимерные матрицы. В качестве армирующего наполнителя использовали многофиламентное высокопрочное высокомодульное СВМПЭ-волокно ПЭ-1 (ФГУП «ВНИИСВ», г. Тверь, РФ), которое и послужило в качестве основы для тканей сатинового переплетения в рамках данного исследования.

В качестве образцов использовались жгут трощеный некрученный из 10 СВМПЭ нитей, нить некрученая СВМПЭ (330 сН/текс) и ткань на основе СВМПЭ нити сатинового переплетения (80 г/м^2), изготовленного компрессионно-намоточным методом. В качестве матриц для композиционного материала использовались термопластичная со спирто-ацетоновым растворителем, термопластичная с дистиллированной водой в

качестве растворителя и реактопластичная. Образцы композиционного материала изготавливались в одинаковых условиях с идентичными технологическими режимами методом инфузионной пропитки.

В качестве матриц при получении КМ применяли эпоксидные и эпоксиуретановые связующие на основе эпоксидных диановых смол ЭД-20, и Эпикот-828, синтезированных из диглицидилового эфира бисфенола А. Смоляную часть матрицы отверждали алифатическими и ароматическими аминами по разработанным режимам. Марка компонентов в связующем, составы и режимы отверждения приведены в табл.1.

Ткани из СВМПЭ-волокон для экспериментальных исследований и получения модельных образцов использовали полотняного переплетения с плотностью переплетения размерами 25×150 мм. Образцы изготавливались компрессионно-намоточным методом. Жгут трощеный некрученный состоял из 10 СВМПЭ нитей.

Таблица 1

Состав и режим отверждения полимерной матрицы

Марка компонентов в связующем	Состав связующего, мас.ч.	Режим
ЭД-20 (ГОСТ 10587-90) или ЭД-22 или Эпикот-828 от Shell Chemical Co., отвердитель ПЭПА (ТУ 24 13-357-00203447-99)	ЭД-20 (ЭД-22 или Эпикот-828), 100 НЭПА, 10	80-90°С/4ч

Таблица 2

Характеристики СВМПЭ волокна ПЭ-1

Марка волокна	Производитель	Линейная плотность, Текс	Прочность при разрыве, ГПа	Относительное удлинение при разрыве, %
ПЭ-1	ФГУП «ВНИИСВ»	192±5	0,81	18

Обработка произведена на ВЧ плазменной установке, состоящей из ВЧ генератора, ВЧ электродов, вакуумной системы, системы подачи газа и

системы охлаждения. ВЧ генератор собран по одноконтурной схеме с общим катодом.

Исследования проведены при следующих параметрах экспериментальной установки: энергия ионов E_i от 50 до 100 эВ, плотность тока на поверхность волокна j_i от 0.5 до 1 А/м², рабочее давление P от 13.3 до 100 Па, плазмообразующий газ – воздух, расход G был 0.04 г/с, вносимая в разряд мощность от 1 до 2 кВт, время обработки около 30 минут. Исследования параметров СВМПЭ тканей произведены согласно существующим ГОСТам: для растяжения – ГОСТ 26.601-80, для сжатия – ГОСТ 25.602-80, для изгиба – ГОСТ 25.604-82. Испытания на противоосколочную стойкость проводили путем обстрела имитаторами осколков. Скорость 50%-ного непробития ($V_{50\%}$) определяли по ГОСТ Р 50744.

Экспериментальная часть

Проверку влияния обработки на прочность исходного СВМПЭ волокна проведены путем определения максимального разрывного усилия жгута до и после обработки. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3

Определение прочности при разрыве жгута из СВМПЭ

№	Материал	Обработка плазмой	Определение прочности при разрыве	
			Разрывное удлинение, Н	Относительное удлинение, %
1	Жгут трощеный некрученный	Без обработки	816	12.4
2		Обработанный	793	13.5

Из данных табл. 3 можно отметить незначительное уменьшение прочности при разрыве и увеличение относительного удлинения в пределах коэффициентов вариации результатов испытаний исходного материала. Это объясняется тем, что внедряемые низкоэнергетические ионы создают

точечные дефекты в нити (глубина проникновения до 50 ангстрем, что определено с помощью ОЖЕ-спектрометрии). Эти дефекты ослабляют связи между атомами в цепи СВМПЭ, что и приводит к ослаблению разрывного удлинения. Низкая глубина проникновения ионов, характерная для метода обработки низкоэнергетическими ионами в ВЧЕ разряде, не позволяет еще более ослабить межатомные связи.

Для определения механической стойкости образцы подвергли механическим испытаниям острыми предметами, результаты которых приведены в табл. 4. Из данных табл. 4 видно, что наличие спирта в растворителе с термопластичной матрицей аннулировало все влияние плазменной обработки. Это видно по параметрам содержание связующего и V50%. Более эффективным является применение исключительно ацетонового растворителя.

Таблица 4

Результаты испытаний СВМПЭ ткани с реактопластичной матрицей и ацетоновым и водным растворителями

№	Обработка нитей СВМПЭ	Матрица	Поверхностная плотность нити, кг/м ²	Поверхностная плотность образца, кг/м ²	Содержание связующего, %	V50%, м/с	Критерий качества, (ПП/V50%)
1	Нет	Термопластичная, растворитель – спирто-ацетоновая смесь	4,2	4,8	12,5	478	100
2	Да		4,2	4,7	10,6	384	82
3	Нет	Термопластичная, растворитель – дистиллированная вода	4,2	5,9	28,8	428	73
4	Да		4,2	6,5	35,4	466	72

При использовании в качестве растворителя дистиллированной воды произошло существенное увеличение пропитки нити связующим и наблюдается рост механической стойкости, которая повышается

пропорционально росту поверхностной плотности полиэтиленового композиционного материала. Увеличение пропитки показало повышение адгезионных свойств СВМПЭ (которое так же показано в табл. 5).

Для проверки влияния обработки СВМПЭ волокна на физико-механические свойства тканых полиэтиленовых композитов изготовлены образцы для определения величины межслоевой адгезионной связи, прочностных характеристик. Образцы изготавливали на основе СВМПЭ ткани сатинового переплетения и эпоксидного связующего, где в качестве растворителя использовался ацетон. В табл. 5 приведены результаты испытаний образцов.

Таблица 5

Результаты испытаний СВМПЭ ткани на усиление расслоения

№	Характеристики образцов			Результаты
	Наличие плазменной обработки ткани СВМПЭ	Матрица	Размер, мм	Усиление расслоения, Н
1	Нет	Реактопластичная, растворитель - ацетон	25×150	5,3
2	Да		25×150	16,5

Из результатов табл. 5 видно, что обработка волокна повышает усиление расслоения ПКМ более чем в три раза. Это объясняется повышением адгезии СВМПЭ ткани, что приводит к большей связи полимер-матрица.

Результаты испытаний образцов по определению прочностных и противоосколочных характеристик приведены в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Результаты испытаний СВМПЭ ткани с реактопластичной матрицей и ацетоновым растворителем

Характеристики образцов						Результаты испытаний			
Наличие обработки ткани СВМПЭ	Матрица	Поверхностная плотность арматуры, кг/м ²	Поверхностная плотность образца, кг/м ²	Толщина, мм	Содержание связующего, %	Изгиб, σ, МПа	Изгиб, E, ГПа	Срез, σ, МПа	Сдвиг, σ, МПа
Да	4	6.67	6.40	40.0	171	10.7	147	11.1	

Таблица 7

Влияние обработки ткани СВМПЭ с реактопластичной матрицей и ацетоновым растворителем на противоосколочную стойкость.

Характеристики бронепанели						Результаты	
Наличие обработки ткани СВМПЭ	Матрица	Поверхностная плотность арматуры, кг/м ²	Поверхностная плотность образца, кг/м ²	Толщина, мм	Содержание связующего, %	V50%, м/с	Критерий качества, (ПП/V50%)
Да	4	6.67	6.40	40.0	379	57	

Анализируя данные табл. 6, можно заметить двукратный рост прочности на изгиб и более чем четырехкратный рост прочности на сдвиг, что говорит о заметном улучшении конструкционных характеристик ПКМ, которые могут оказать положительное влияние при использовании такого композита в структуре керамокомпозитной бронепанели.

В табл. 7 показано повышение содержания связующего и понижение параметра V50 %. Повышение содержания связующего объяснено уже

упомянутым выше повышением адгезионных свойств СВМПЭ. Однако увеличение количества связующего приводит к большей толщине промежутка между СВМПЭ слоями. В результате вместо «одного» слоя связующего на основе эпоксидной смолы образовались «несколько» слоев связующего. Связь полимер-матрица больше, чем матрица-матрица.

Это привело к уменьшению параметра 50 % не пробития. Непосредственно эффективность связи полимера с матрицей ранее уже была показана в работах [5, 6].

Выводы

- обработка волокна уменьшило его исходную прочность всего лишь на 3%;
- использование обработанного волокна с термопластичными матрицами на основе водных и ацетоновых растворителей может повысить эффективность реализации заложенной в волокно прочности при осколочном воздействии;
- использование обработанного волокна с реактопластами значительно повысило физико-механические свойства ПКМ, а также адгезионную прочность на границе волокно-матрица, что дает возможность использовать его в качестве конструкционного материала.
- при не контролируемой подачи связующего (эпоксидной смолы) увеличилось его количество. Под воздействием индентора (осколка) матрица в связи с ее большой толщиной разрушалась из-за своих низких вязкостных характеристик;
- рекомендуется рассмотреть возможность применения композита на основе реактопласта и обработанного СВМПЭ волокна в качестве подложки под керамический экран керамокомпозитной бронепанели.

Список литературы

1. Кудинов В.В., Корнеева Н.В., Крылов И.К. Влияние компонентов на свойства полимерных композиционных материалов. Монография-справочник. М.: Наука, 2021. 134 с.
2. Харченко Е.Ф., Червяков А.С., Фатин П.Е. Получение сверхлёгких органопластиков на основе высоко ориентированных полиэтиленовых волокон // Пласт. Массы. 1992. № 5. С. 13–15.
3. Новые возможности получения композитных материалов, армированных высокопрочными высокомодульными полиэтиленовыми волокнами / Н.В. Корнеева [и др.] // Механика композитных материалов. 2002. Т. 38, № 6. С. 837–846.
4. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Часть. 2. Свойства, структура, технологии / Корнеева Н.В. [и др.]. // Казань: Казанский государственный технологический университет (КГТУ), 2011. 256 с.
5. Исследование взаимного влияния и свойств волокон на прочность их соединения с полимерной матрицей методом full pull-out при получении композиционных материалов / В. В. Кудинов, И. К. Крылов, И. Ш. Абдуллин, Н. В. Корнеева, В. И. Мамонов // Физика и химия обработки материалов. 2010. №6. С. 77–80.
6. Formation of a strong joint between the fiber and the matrix in composite material polyethylene plastic / V. V. Kudinov, I. K. Krylov, I. S. Abdullin, N. V. Korneeva, V. I. Mamonov, M. V. Gerov // Inorganic Materials: Applied Research, 2012. Vol. 3, Issue 3. Pp. 257–260.

УДК 678.01

**ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ МИКРОВОЛОКОН,
АППРЕТИРОВАННЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ, НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ
ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В.Ф. Каблов¹, д.т.н.; О.М. Новопольцева¹, д.т.н.;

Н.А. Кейбал¹, д.т.н.; В.Г. Кочетков¹, к.т.н.;

Д.А. Крюкова¹

V.F. Kablov¹; O.M. Novopol'tseva¹; Keibal N.A.¹;

V.G. Kochetkov¹; D.A. Kryukova¹

vtp@post.volpi.ru

¹*Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (ВПИ (филиал) ВолгГТУ)*

Аннотация

Разработка огнетеплозащитных материалов является актуальной задачей для таких стратегических отраслей промышленности, как ракетно-космическая, авиационная и др. Применение минеральных микроволокон позволяет получить эрозионностойкие материалы.

Ключевые слова:

огнетеплозащитный материал, фосфорорганические аппреты, минеральные микроволокна, эластомерные композиции

Annotation

The development of fire-heat-protective materials is an urgent task for such strategic industries as rocket and space, aviation, etc. The use of mineral microfibers makes it possible to obtain erosion-resistant materials.

Keywords:

fire-heat-protective material, phosphorusorganic appretes, mineral microfibers, elastomeric compositions

Реферат

Представлены результаты исследования влияния аппретирования минеральных микроволокон фосфорорганическими соединениями на свойства эластомерных огнетеплозащитных покрытий на основе этиленпропилендиенового каучука. Показано, что аппретирование микроволокон приводит к улучшению их распределения в эластомерной матрице за счёт увеличения смачивания каучуком. Наиболее эффективным аппретом является диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамида за счёт более эффективного снижения межфазного натяжения в системе «каучук – аппретированное микроволокно».

Актуальность

Огнетеплозащитные материалы (ОТЗМ) на основе эластомеров получили широкое распространение в качестве «жертвенных» покрытий для кратковременной защиты изделий, применяемых в металлургической, газонефтедобывающей, судо-, машино-, автомобилестроительной промышленности, а также в таких стратегических отраслях, как аэрокосмическая, авиационная и др. Приоритетной задачей в области создания новых ОТЗМ является обеспечение сохранения первоначальных характеристик материалов в течение как можно более длительного времени эксплуатации при высокотемпературном воздействии [1]. Основными требованиями, предъявляемыми к ОТЗМ, работающим в условиях высокотемпературных и скоростных газовых потоков, кроме высокой огнетеплостойкости, является эрозионная стойкость защитного коксового слоя, образовавшегося после высокотемпературного воздействия [2]. Одним

из путей повышения эрозионной стойкости кокса может быть введение наполнителей волокнистой структуры, аппретированных элементоорганическими соединениями, которые позволяют активно влиять на процессы коксования, вспучивания, деструкции, структурирования и другие физико-химические превращения в полимере.

Для укрепления позиций России в области научного и военного освоения космического и воздушного пространства, а также для обеспечения независимости и конкурентоспособности страны актуальной является задача создания новых материалов с повышенной стойкостью к воздействию высокотемпературных и сверхскоростных газовых потоков, что соответствует приоритетным направлениям научно-технологического развития Российской Федерации [3].

В ходе работы разработаны и исследованы эластомерные композиции, содержащие аппретированные фосфорорганическими соединениями минеральные микроволокна, и предложено применение ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропокси)метилфосфоната [4], бората метилфосфита и диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамида в качестве аппретирующих агентов минеральных микроволокон при создании эрозионностойких эластомерных огнетеплозащитных материалов.

Методы исследования

Выбор методов исследования обусловлен комплексным подходом к изучению структурных, физико-химических, упруго-прочностных и др. эксплуатационных свойств эластомерных композиций и вулканизатов. Исследования ОТЗМ основаны на стандартизованных методах оценки свойств эластомеров: вулканизационные характеристики – ГОСТ Р 54547-2011 (реометр MDR 3000 Professional); физико-механические показатели – ГОСТ Р 54553-2019 (разрывная настольная машина SHIMADZU AG-Xplus (1 кН) с термокамерой); плотность – ГОСТ ISO 2781-2013 (плотномер

Hildebrand модели H-300 S); кислородный индекс – ISO 4589 (CONCEPT); скорость линейного горения – ГОСТ 28157-2018; структура эластомерного материала, структура кокса, образовавшегося после высокотемпературного воздействия, и их элементный состав – электронный сканирующий микроскоп Versa 3D Dual Beam; исследование взаимодействия микроволокна с аппретами – ИК-Фурье-спектрометр Nicolet-6700; стойкость к термоокислительной деструкции – дифференциально-термический анализ (дериватограф Q-1500D со скоростью нагрева 10 °/мин); степень диспергирования наполнителей в резиновых смесях – ISO 11345 (Disper Tester 3000 Plus). Проведённые исследования теплозащитных свойств материала и устойчивости к эрозионному уносу кокса оценивали по методикам, разработанным на кафедре ВТПЭ ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО «ВолГТУ» в рамках выполнения договора по теме «Барьер» с АО «ЦНИИСМ».

Экспериментальная часть

Как было показано в ранее проведенных исследованиях [5, 6], введение минеральных микроволокон приводит к снижению прочности вулканизатов на 5–10 % вследствие их плохого распределения в объёме материала и низкой степени взаимодействия в системе «волокно – каучук», что подтверждается наличием резко выраженной границы раздела между МВ и эластомерной матрицей. Для усиления этого взаимодействия и повышения степени диспергирования микроволокон в объёме полимера предложено их предварительно аппретировать. В качестве аппретирующих соединений могут применяться антипирены, которые благодаря содержанию органического фрагмента могут способствовать улучшению смачиваемости микроволокон каучуком, а, следовательно, их лучшему распределению в объёме материала. Кроме того, антипирены обеспечивают более надёжную теплозащиту и стойкость к эрозионному уносу за счёт усиления процессов

коксо- и порообразованию как в области контакта с высокотемпературным газовым потоком, так и по всему объёму материала на границе раздела «волокно – эластомерная матрица». Антипирены способствуют уменьшению диаметра пор в пенококсе и образованию пор более правильной формы, что приводит к снижению теплопроводности ОТЗМ [7]. Активными элементами таких аппретирующих составов выступают атомы фосфора, бора, хлора, азота. Наиболее эффективными являются соединения, содержащие в своём составе их комбинации.

Аппретирование микроволокон осуществлялось в массовом соотношении 3:1 с последующей термообработкой. Благодаря наличию в аппретирующих составах таких функциональных групп, как $>C=O$, $\equiv P=O$, $-NH_2$, возможно образование водородных связей с силанольными группами на поверхности микроволокна.

Наличие на поверхности минеральных микроволокон силанольных групп предопределило применение агентов сочетания для увеличения взаимодействия в системе «наполнитель – каучук». В качестве агентов сочетания кремнекислотных наполнителей с каучуком применяются бинарные системы, одним из компонентов которых является гексахлор-*n*-ксилол [3]. Взаимодействуя с макрорадикалами каучука и обладая высокой реакционной способностью к аминногруппам аппрета, ГХПК обеспечивает устойчивую взаимосвязь аппретированных микроволокон с эластомерной матрицей.

Оценка вероятности протекания реакций в системе «микроволокно – аппрет – каучук» проводилась с использованием квантово-химических расчётов. Согласно результатам, полученным с помощью полуэмпирического квантово-химического метода PM7, системы, образуемые аппретами с наполнителем, характеризуется более низкими значениями теплот образования ΔE (-16,3 МДж/моль), чем с каучуком (-4,9 МДж/моль). Такие системы как «аппрет – наполнитель» являются более

устойчивыми, чем системы «аппрет – каучук», что указывает на высокую вероятность как адсорбции аппретирующих соединений преимущественно на поверхности МВ, так и протекания реакций в системе «аппрет – микроволокно». В то же время ГХПК взаимодействует с каучуком с большей вероятностью (-7,6 МДж/моль), чем с волокном и аппретом (-1,0 и -6,2 МДж/моль, соответственно). Следовательно, наряду с аппретированием введение такого агента сочетания, как ГХПК, приведёт к усилению степени взаимодействия в системе «микроволокно – эластомерная матрица».

Результаты расчётов подтверждаются данными ИК-спектроскопии. Взаимодействие силанольных групп микроволокон с функциональными группами аппрета подтверждается смещением полос поглощения характерных для силанольных групп (3750 см^{-1}) в область $3750\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, а также появлением в спектре аппретированного микроволокна полос поглощения характерных для первичного амина -NH_2 ($3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$) и их смещением в более длинноволновую область $3300\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. Эти полосы поглощения не исчезают после отмычки аппретированных микроволокон растворителем, что и подтверждает прошедшее взаимодействие. Подобная тенденция наблюдается и при обработке микроволокон как ФБО, так и ФОМ-II.

Результаты расчётов подтверждаются экспериментальными данными: наибольшее повышение прочности наблюдается в случае аппретирования микроволокон диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом – на 15–20 % (табл. 1). Увеличение прочности ОТЗМ также связано с повышением степени диспергирования микроволокна в эластомерной матрице, оцениваемого с помощью Disper Tester 3000 Plus [8, 9]. Как видно из рисунка 1 на изображении резины, содержащей КаВ, аппретированное ДДФ, процентное содержание «белого поля» (участков неоднородного распределения ингредиентов при смешении) снижается, т.е. повышается степень

диспергирования микроволокон в эластомерной матрице. Об этом же свидетельствует и снижение эффекта Пейна: с 74,3 до 68,3 кПа.

Аппретирование волокон приводит к повышению огнетеплозащитных свойств вулканизатов: время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С увеличивается в среднем на 20–50 % по сравнению с образцом без волокон и на 10 % по сравнению с образцом, содержащим неаппретированное микроволокно (табл. 1).

Таблица 1

Влияние аппретирования микроволокон на прочность и теплостойкость вулканизатов*

Тип аппрета	Каолиновое	Керамическое	Кварцевое	Кремнезёмное	Углеродное	Асбестовое	Базальтовое
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа							
Нет аппрета	11,3	10,0	10,8	9,9	9,2	9,5	9,5
ФБО	12,0	11,8	11,6	12,2	11,1	11,4	11,0
ФОМ-II	13,1	11,9	11,9	12,8	12,0	11,4	11,1
ДДФ	13,3	12,6	12,0	13,8	11,9	11,5	12,1
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С ($\tau_{T \rightarrow 100^\circ C}$), с							
Нет аппрета	370	350	300	320	350	280	340
ФБО	420	430	470	450	400	410	440
ФОМ-II	420	420	435	390	380	330	380
ДДФ	395	395	400	390	375	350	395

* Резины содержат 1 мас.ч. ГХПК

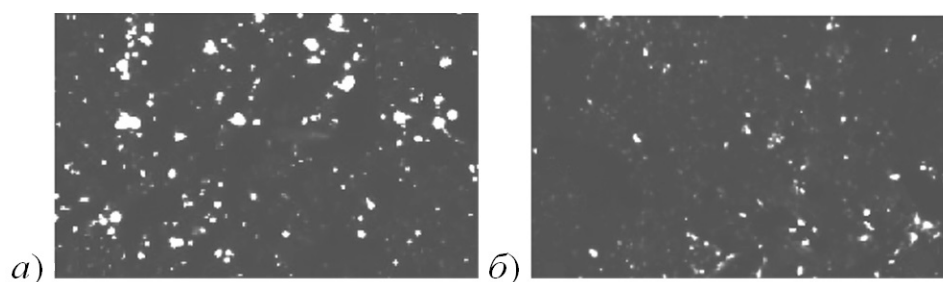


Рис. 1 – Влияние аппретирования микроволокон на степень их диспергирования в резиновой смеси, содержащей:
а) неаппретированные КаВ; б) КаВ, аппретированные ДДФ

При этом кварцевые и кремнезёмные микроволокна, аппретированные ФБО, характеризуются бóльшей теплостойкостью (время прогрева

необогреваемой поверхности образца до 100 °С составляет 470 и 450 с, соответственно) и, следовательно, меньшей потерей массы вулканизатов, что может быть связано с наличием в составе КвВ и КрВ большого количества термостойкого диоксида кремния.

Введение аппретированных микроволокон приводит к снижению скорости прогрева образцов при высокотемпературных испытаниях за счёт образования более равномерной коксовой структуры с меньшим диаметром пор по сравнению с образцами, содержащими неаппретированные волокна. Как показали исследования, средний диаметр пор в предпиролизной зоне уменьшается с 320–470 мкм у образца, содержащего неаппретированные МВ, до 90–100 мкм у образца, содержащего аппретированные МВ и характеризуется более узким распределением пор по размерам (дисперсия размера пор снижается с 241 у контрольного образца до 80 у образца, КаВ, аппретированного ДДФ).

Для снижения теплопроводности ОТЗМ необходимо уменьшать размер пор, использовать ингредиенты с пониженной теплопроводностью, стремиться как к равномерности распределения пор, так и к более узкому их распределению по размерам. Указанные эффекты достигаются с использованием в составе эластомерных композиций аппретированных микроволокон. На рис. 2 представлено распределение указанных зон в реальных теплозащитных материалах. При высокотемпературном воздействии контрольный образец претерпевает значительные деформации, область неизменного слоя (область 1 на рис. 2 а) практически отсутствует. Наличие МВ способствует образованию пор меньшего размера (рис. 2 б), а образец, содержащий аппретированные микроволокна, характеризуется образованием пор с меньшим диаметром и более правильной формы, равномерно распределённых по объёму материала (рис. 2 в).

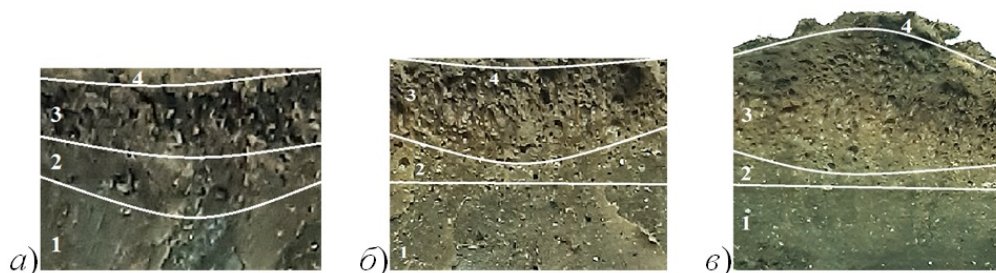


Рисунок 2 – Изменения в структуре образцов после высокотемпературного воздействия: а) контрольный образец; б) образец, содержащий неаппретированные каолиновые микроволокна; в) образец, содержащий каолиновые микроволокна, аппретированные ДДФ. 1 – недеструктурируемый слой; 2 – предпиролизный слой; 3 – зона пиролиза; 4 – зона минерализации

Введение микроволокон приводит к значительному увеличению объёма вспененного слоя (рис. 2). Это подтверждается повышением коэффициента вспучивания с 0,91 у контрольного образца до 1,07 у образца, содержащего КаВ, и до 1,15 у образцов, содержащих аппретированные КаВ. Такая же тенденция сохраняется при использовании других типов минеральных микроволокон.

Стойкость образовавшегося пенококса к эрозионному уносу, характеризующаяся временем начала отслаивания кокса, с введением микроволокон в состав ОТЗМ повышается за счет армирующего эффекта. Способность аппретов повышать стойкость к эрозионному уносу увеличивается в ряду: ФОМ-II < ФБО < ДДФ.

Таким образом, проведённые исследования показали, что аппретирование минеральных микроволокон фосфорсодержащими соединениями приводит к повышению упруго-прочностных, огнетеплозащитных свойств и стойкости кокса к эрозионному уносу.

Работа выполнена при финансировании Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (шифр проекта FZUS-2021-0013), а также стипендии Президента РФ молодым учёным и аспирантам (СП-1507.2022.1).

Выводы

Методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии подтверждено, что обработка минеральных микроволокон исследуемыми аппретами приводит к возникновению химических и физических связей между функциональными группами аппрета и силанольными группами минерального микроволокна. Введение агента сочетания (гексахлор-*n*-ксилола) приводит к усилению взаимодействия между слоем аппрета и эластомерной матрицей. Это позволяет увеличить стойкость разработанных ОТЗМ к эрозионному уносу защитного коксового слоя в 1,5–1,8 раз по сравнению с контрольным образцом.

Аппретирование микроволокон приводит к уменьшению диаметра пор в коксовом слое и образованию пор с более узким их распределением по размерам. Такое структурирование коксового слоя, а также его армирование минеральными микроволокнами способствует повышению теплозащитных характеристик ОТЗМ и стойкости кокса к эрозионному уносу (время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С увеличивается на 20-50 %, скорость линейного горения снижается в 2–4 раз, время начала отслаивания кокса повышается на 23 %).

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий и их переработки на период до 2030 года» / Е.Н. Каблов. // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3.

2. Гуняева, А.Г. Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные ВО ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор) / А.Г. Гуняева, А.О. Курносков, И.Н. Гуляев. // Труды ВИАМ. 2021. №1 (95). С. 43.

3. Применение бинарных и тройных систем в качестве агентов сочетания белой сажи с каучуком в протекторных резинах / К.Л. Кандырин, Н.С. Мясникова // Каучук и резина. 2010. № 2. С. 16.

4. Борисов, С.В. Разработка оптически прозрачных полимеров с пониженной горючестью на основе растворов поливинилбутираля в фосфорсодержащем диметакрилате: диссертация ... кандидата технических наук: 02.00.06 / Борисов Сергей Владимирович. Волгоград, 2018. 156 с.

5. Исследование теплозащитных материалов, содержащих микроволокнистый алюмосиликатный наполнитель / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков, Д.А. Крюкова, О.И. Чернова // Известия ВолгГТУ. Волгоград, 2017. № 4 (199). С. 102.

6. Влияние модифицированных микроволокон различной природы на свойства эластомерных композитов / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, Н.А. Кейбал, В.Г. Кочетков, Д.А. Крюкова, Ю.М. Антонов // Известия ВолгГТУ. Волгоград, 2019. № 12 (235). С. 94.

7. Каблов, В.Ф. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами (часть 1): монография / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, О.М. Новопольцева. Волгоград, 2016. 208 с.

8. Особенности использования оптической микроскопии для определения степени диспергирования наполненных вулканизатов / В.Н. Солодько, И.А. Морозов, А.Ю. Куракин // Вестник молодых ученых ПГНИУ: сб. науч. тр. / отв. редактор В.А. Бячкова; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Электрон.дан. Пермь, 2014. Вып. 4. С. 298.

9. Исследование влияния шунгита на технологические и эксплуатационные свойства протекторных резин / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, Е.Ю. Мартынова, Д.А. Крюкова, О.В. Тиркашева // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Волгоград, 2019. № 5 (228) Май. С. 59.

УДК 691.328.4

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВОЙ АРМАТУРЫ

В.А. Селезнев¹; Н.А. Чуков¹, к.т.н.

V.A. Seleznev¹, N.A. Chukov¹

vseleznev@emtc.ru, nchukov@emtc.ru

¹ *ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»*

Аннотация

Исследованы физико-механические характеристики базальтокомпозитной арматуры с различным анкерочным слоем и проведено ее сравнение со стеклокомпозитной арматурой. Выявлено влияние длительного воздействия растягивающих усилий на характеристики базальтокомпозитной арматуры. Определены перспективы использования базальтокомпозитной арматуры.

Ключевые слова:

базальтопластик, базальтокомпозитная арматура, полимерная арматура, анкерочный слой

Abstract

The physical and mechanical characteristics of basalt-composite reinforcement with different anchoring layers were studied and compared with glass-composite reinforcement. The effect of prolonged exposure to tensile forces on the characteristics of basalt-composite reinforcement has been revealed. The prospects for the use of basalt-composite reinforcement are determined.

Keywords:

basalt plastic, basalt composite reinforcement, polymer reinforcement, anchoring layer

Реферат

Приведен краткий обзор существующей практики применения полимерной композитной арматуры. Рассмотрены преимущества и недостатки стеклокомпозитной арматуры и предложено использование базальтопластиковой арматуры. Исследованы физико-механические характеристики базальтопластиковой арматуры по сравнению с другими видами полимерной композитной арматуры и их изменение в связи с технологическими особенностями изготовления базальтопластиковой арматуры. Выявлено влияние технологических особенностей базальтокомпозитной арматуры на ее эксплуатационные характеристики. Установлено влияние длительного воздействия (180 суток при температуре 22 °С) растягивающих усилий, составляющих 20, 40, 50, 69 % от разрушающего напряжения при растяжении базальтокомпозитной арматуры, на прочность и модуль упругости при растяжении стеклокомпозитной арматуры диаметром 12 мм с песчаной посыпкой и со спиральной навивкой.

Вводная часть

Современную строительную индустрию невозможно представить без железобетонных конструкций, обладающих сравнительно низкой стоимостью, высокими технологическими характеристиками, прочностью и долговечностью. Их срок службы определяется многими факторами, но основной причиной разрушения является коррозия металлической арматуры [1]. Из-за наличия щелочной среды бетонной смеси и воды с момента контакта бетона с металлическим стержнем протекают избирательные процессы коррозии, что негативно влияет на прочность и несущую

способность железобетонных конструкций. Решением данной проблемы стало использование стеклокомпозитной арматуры представляющей собой щелочестойкое стеклянное волокно диаметром 10–15 микрон, пучок которого объединялся в монолитный стержень посредством полимерной матрицы (эпоксидной, эпоксифенольной, полиэфирной и др.). Особенно ярко преимущества стеклокомпозитной арматуры проявились при строительстве бетонных конструкций:

- подверженных воздействию противогололедных хлорсодержащих реагентов;
- находящиеся в постоянном контакте с водой или подверженные воздействию влаги (геотехническое строительство);
- подверженных воздействию морской воды;
- подверженные воздействию агрессивных сред;
- подверженные воздействию высоких напряжений и электромагнитных полей и др.

К преимуществам стеклокомпозитной арматуры над стальной относятся низкая плотность, коэффициент литейной термической деформации, низкий коэффициент теплопроводности, диэлектрические и диамагнитные свойства. Вместе с тем такая арматура имеет и существенные недостатки: низкий модуль упругости при растяжении; низкая огнестойкость строительных конструкций, армированных композитной арматурой; невозможность изготовления гнутых арматурных изделий из АКП в состоянии поставки; значительно более высокая стоимость. Часть этих недостатков можно устранить заменой полимерной композитной арматуры стекловолокна на базальтовое волокно. Базальтовые волокна близки изготавливаются из базальта и по многим прочностным показателям превышают аналогичные значения у стеклянных волокон. При этом уровень основных технических характеристик базальтового волокна выше, чем у традиционного стеклянного волокна. Базальтокомпозитная арматура

улучшает теплозащитные свойства ограждающих конструкций, обеспечивают требуемую долговечность и повышает надежность бетонных конструкций. Однако применению базальтокомпозитной арматуры в строительстве препятствует отсутствие экспериментально обоснованных значений их физико-механических характеристик. В настоящей работе приведены основные физико-механические характеристики базальтокомпозитной арматуры и влияние на них анкерочного слоя и диаметра арматуры.

Данные о методике исследования

Комплексное исследование эксплуатационных показателей базальтокомпозитной арматуры диаметром 12 мм со спиральной навивкой и с песчаной посыпкой. В качестве матрицы использовали эпоксидный компаунд марки ЭТАЛ-370У (ТУ 2257-370-18826195-99). В качестве армирующего наполнителя использовали базальтовый директ-ровинг изготовленный компанией «Каменный Век», диаметром монофиламента 11 мкм, линейной плотностью 110 текс с замасливателем КВ 41. Производство базальтокомпозитной арматуры осуществляли на технологической линии «Polysom-15» методом безфильтровой протяжки стекловолокна (нидлтрузия) с пропиткой эпоксидным компаундом и последующей обмоткой стекложгута с целью формирования периодического профиля арматуры или посыпкой кварцевого песка. Для сравнения использовали стеклокомпозитную, и углекомпозитную арматуру.

Разрушающее напряжение и модуль упругости при растяжении, разрушающее напряжение при сжатии и поперечном срезе, прочность сцепления композитной арматуры с бетоном определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 32492-2015 [2] с учетом рекомендаций работ [3, 4]. Испытания полимерной арматуры проводили с помощью электрогидравлической машины Instron 3382. Ползучесть

базальтокомпозитной арматуры при длительном воздействии растягивающих постоянных нагрузок определяли с помощью тензометров фирмы «Токуо sokki Kenkyujo Co., Ltd.» типа FLA-1-11 с базой 1 мм, наклеенных в середине рабочей зоны стержня арматуры и подключенных к регистрирующему устройству National Instruments PXIe-1075. Тензометрические датчики наклеены в одной поперечной плоскости арматуры по окружности через каждые 90 градусов. По полученным данным строили зависимости деформаций ползучести от времени.

Экспериментальная часть

Основное влияние на физико-химические характеристики полимерной арматуры оказывают вид ровинга и полимерная матрица. Эксплуатационные свойства базальтокомпозитной арматуры также рассматривались в зависимости от вида анкерочного слоя.

Промышленную композитную арматуру можно условно разделить на 4 вида:

– вид 1 – полимерная арматура с анкерочным слоем в виде поперечных выступов, образованных намоткой на силовой стержень двух перекрестных слоев непрерывного волокна;

– вид 2 – полимерная арматура с анкерочным слоем в виде поперечных выступов, образованных спиральной намоткой на силовой стержень одного слоя непрерывного волокна;

– вид 3 – полимерная арматура с анкерочным слоем без поперечных выступов со спиральной намоткой на силовой стержень с песчаным покрытием непрерывного волокна;

– вид 4 – полимерная арматура с комбинированным анкерочным слоем в виде поперечных выступов, образованных спиральной намоткой на силовой стержень с песчаным покрытием непрерывного волокна.

Наибольшее влияние на свойства полимерной композитной арматуры оказывает природа армирующего волокна (составляет до 75 % масс. арматуры), а роль полимерной матрицы сводится к передаче нагрузок на армирующие волокна. В таблице 1 приведены физико-механические характеристики полимерной композитной арматуры с различными армирующими волокнами. Максимальной прочностью и модулем упругости при растяжении обладает полимерная композитная арматура с армирующим углеродным волокном. На практике применение такой арматуры ограничено ее высокой стоимостью. Наименьшими прочностными показателями обладает арматура на основе стекловолокна. Базальтокомпозитная арматура превосходит стеклокомпозитную по модулю упругости и прочности при растяжении на 8–10 % и не уступает по остальным параметрам.

Таблица 1

Физико-механические характеристики полимерной композитной арматуры диаметром 12 мм

Показатели	Вид композитной арматуры		
	Углекомпозитная	Базальтокомпозитная	Стеклокомпозитная
Прочность при растяжении, ГПа	14,99	1,18	1,09
Относительное удлинение при разрыве, %	1,00	2,22	2,23
Модуль упругости при растяжении, ГПа	140,9	53,2	48,8
Прочность сцепления с бетоном, МПа	8,54	12,54	12,45

Установлено, что на свойства базальтокомпозитной арматуры также влияет технологические особенности ее производства. В таблице 2 представлены физико-механические характеристики базальтокомпозитной арматуры в зависимости от вида анкерочного слоя.

Таблица 2

Физико-механические характеристики стеклокомпозитной арматуры с различным видом анкерочного слоя

Показатели	Вид анкерочного слоя			
	1	2	3	4
Прочность, ГПа, при сжатии растяжении срезе	0,40	0,34	-	0,41
	1,09	1,05	0,99	0,79
	0,17	0,17	-	0,16
Прочность при сцеплении с бетоном, МПа	16,6	16,0	12,45	15,6
Модуль упругости при растяжении, ГПа	63,0	47,0	48,8	42,1
Относительное удлинение при разрыве, %	1,53	2,22	2,23	1,69

Из таблицы 2 следует, что максимальной прочностью обладает базальтопластиковая арматура с анкерочным слоем в виде поперечных выступов, образованных намоткой на силовой стержень двух перекрестных слоев непрерывного волокна

Важно отметить, что при растяжении у базальтокомпозитной арматуры практически отсутствуют пластические деформации. Диаграмма растяжения такой арматуры прямолинейна до ее разрыва (рисунок 1)

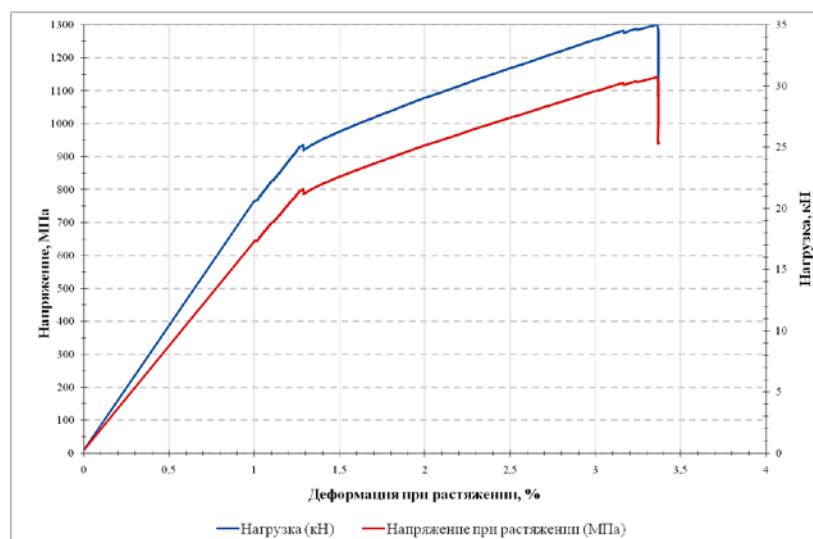


Рис. 1 – Диаграмма растяжения стеклокомпозитной арматуры со спиральной навивкой

Одной из самых важных характеристик бетонных конструкций является их долговечность. Поэтому необходимы данные о влиянии продолжительного воздействия растягивающих усилий на физико-механические характеристики базальтокомпозитной арматуры. Авторами

было исследовано влияние уровня растягивающих усилий на прочность и модуль упругости при растяжении базальтокомпозитной и стеклокомпозитной арматуры диаметром 12 мм со спиральной навивкой и с песчаной посыпкой. Растягивающие усилия составляло 20, 40, 50 и 60 % от разрушающего напряжения при растяжении, а продолжительность – 180 суток при температуре 22 °С. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3

Физико-механические характеристики стеклокомпозитной арматуры после длительного воздействия приложенной растягивающей нагрузки

Показатели	Уровень нагрузки, %	Базальто-композитная арматура	Стекло-композитная арматура
Разрушающее напряжение при растяжении после длительного воздействия приложенной растягивающей нагрузки, МПа	-	929,5/974,8	915,2/949,5
	40	947,7/952,5	972,0/953,1
	50	952,4/946,4	-
	60	956,6/941,2	-/954,6
Снижение разрушающего напряжения при растяжении после длительного воздействия приложенной растягивающей нагрузки, %	40	+2,0/2,3	+6,2/+0,38
	50	+2,5/2,9	-
	60	+2,9/3,4	-/+0,53
Модуль упругости при растяжении после длительного воздействия приложенной растягивающей нагрузки, ГПа	-	51,2/51,9	50,7/51,0
	40	52,4/50,8	48,4/52,1
	50	52,6/50,5	-
	60	52,9/50,2	-/52,3
Снижение модуля упругости при растяжении после длительного воздействия приложенной растягивающей нагрузки, %	40	+2,3/2,1	4,5/+2,2
	50	+3,7/2,7	-
	60	+4,5/3,3	-/+2,5
Примечание – в числителе приведены данные для арматуры со спиральной навивкой, в знаменателе – с песчаной посыпкой			

Установлено, что прочность и модуль упругости при растяжении базальтокомпозитной арматуры после длительного воздействия растягивающих усилий зависит от вида анкерочного слоя. После длительного воздействия растягивающих усилий, составляющих до 60 % от исходной прочности при растяжении, разрушающее напряжение и модуль упругости базальтокомпозитной арматуры с песчаной посыпкой линейно снижается на 3–4 %. В то же время у базальтокомпозитной арматуры со

спиральной навивкой наблюдается небольшое линейное повышение прочности арматуры. Такое разное поведение арматуры с разным видом анкерочного слоя после длительного воздействия растягивающих усилий можно объяснить распрямлением базальтового волокна в анкерочном слое и его более полное участие в сопротивлении разрушающему усилию.

Характер изменений физико-механических характеристик в целом одинаков для полимерной арматуры с разными видами волокна. Однако при длительном нагружении стеклокомпозитная арматура демонстрирует более заметное снижение прочностных свойств.

Выводы

Базальтопластиковая арматура по ряду физико-механических характеристик превосходит стеклокомпозитную арматуру и обладает потенциалом для ее замены в бетонных конструкциях повышенной ответственности. Установлен факт, что на физико-механические характеристики базальтопластиковой арматуры существенное влияние оказывают технологические особенности ее производства. При этом эксплуатационные свойства базальтокомпозитной арматуры исследованы недостаточно. Необходимы дальнейшие исследования поведения базальтокомпозитной арматуры при воздействии на нее агрессивных сред и широкого диапазона температур.

Список литературы

1. Римшин В.И. Элементы теории развития бетонных конструкций с неметаллической композитной арматурой/ В.И. Римшин, С.И. Меркулов// Промышленное и гражданское строительство. 2015. №6. С. 38–42.
2. ГОСТ 32492-2015 Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций. Методы определения физико-механических характеристик.

3. Бенин А.В. Особенности испытаний композитной полимерной арматуры/ А.В. Бенин, С.Г. Семенов. // Промышленное и гражданское строительство. 2014. №9. С. 42–46.

4. Гиздатуллин А.Р. Особенности испытаний и характер разрушений полимерной арматуры/ А.Р. Гиздатуллин, В.Г. Хозин, А.Н. Куклин, А.М. Хуснутдинов. // Инженерно строительный журнал. 2014. №3 (47). С. 40–47.

ОРГАНОПЛАСТИКИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ПОГЛОЩЕНИЮ ВЛАГИ ДЛЯ АВИАЦИОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ, ЭКСПЛУАТИРУЮЩИХСЯ ВО ВСЕКЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Г.С. Кулагина¹; Г.Ф. Железина¹;

П.М. Шульдешова¹; Н.А. Соловьева¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)

В связи с необходимостью эксплуатации авиационной техники в различных районах земного шара (тропических, заполярных, пустынно-степных и др.), важной проблемой является разработка материалов, работоспособных во всеклиматических условиях [1–3].

Срок службы полимерных композитов зависит от интенсивности их климатического старения под действием факторов внешней среды [4–6]. Климатическое старение конструкционных органопластиков имеет свои особенности, в связи с тем, что арамидные волокна в отличие от стеклянных и углеродных способны поглощать воду [7–9]. Повышение устойчивости к поглощению влаги – приоритетная задача на протяжении всего времени развития и совершенствования арамидных волокон. Значительные успехи в этой области достигнуты за счет разработки российских арамидных волокон третьего поколения Русар НТ (рис. 1) [10–12]. Эти армирующие волокна

были использованы при создании новых конструкционных органопластиков с повышенной устойчивостью к воздействию климатических факторов.

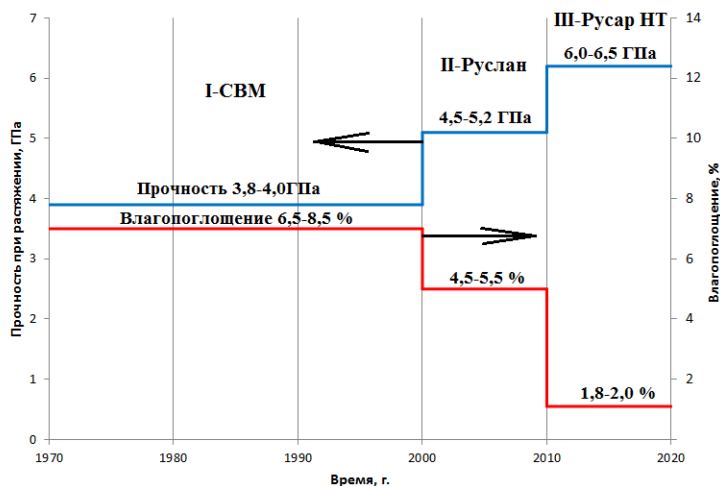


Рис. 1 – Совершенствование свойств российских арамидных волокон для армирования авиационных органопластиков

Важную роль в обеспечении климатической стойкости композиционных материалов играет полимерная матрица [13–15]. Разработку новых органопластиков проводили в соответствии с современными научными подходами к выбору связующих и технологии их совмещения с арамидными волокнами. А именно: использовали связующие расплавного типа, совмещая их с армирующими наполнителями (жгутами, тканями) на специализированном пропиточном оборудовании, позволяющем обеспечить фиксированный нанос и равномерность распределения связующего в препреге. Применение расплавных связующих взамен связующих, содержащих растворители, позволяет уменьшить пористость и дефектность полимерной матрицы, снизить влагопоглощение и воздухопроницаемость органопластиков [16–18].

Таким образом, основные пути решения проблемы повышения устойчивости арамидных органопластиков к воздействию климатических факторов следующие:

- использование армирующих наполнителей на основе арамидных волокон третьего поколения Русар НТ с пониженным влагопоглощением;
- применение расплавных (не содержащих растворителя) связующих, обеспечивающих минимальную пористость полимерной матрицы.
- разработка оптимальных технологических режимов пропитки армирующего наполнителя и автоклавного формования композита с использованием современного автоматизированного оборудования.

В соответствии с указанными выше принципами разработаны органопластики марок ВКО-24 (однонаправленный композит, армированный жгутом) и ВКО-25 (равнопрочный органопластик, армированный тканью). В составе органопластиков использованы армирующие наполнители: жгут Русар НТ, равнопрочная ткань из нити Русар НТ с линейной плотностью 14,3 текс. и расплавные эпоксидные связующие ВСК-14-2МР, ВСЭ-34. Свойства органопластиков ВКО-24 и ВКО-25 представлены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства органопластиков ВКО-24 и ВКО-25

Наименование свойств	ВКО-24	ВКО-25
Плотность, г/см ³	1380	1340
Водопоглощение за 90 суток, %	1,03	1,07
Прочность при растяжении, МПа	2060	890
Модуль упругости при растяжении, ГПа	101	39
Прочность при изгибе, МПа	820	495

Однонаправленный органопластик ВКО-24 рекомендован для изготовления ответственных силовых конструкций, работающих при высоких растягивающих нагрузках. Органопластик ВКО-25 рекомендован для изготовления обшивок конструкций авиационной техники,

эксплуатируемой во всеклиматических условиях (категория размещения 2, по ГОСТ 15150-69).

Для подтверждения обоснования возможности применения органоластика ВКО-25 в изделиях авиационной техники, работающих во всеклиматических условиях, проведен комплекс лабораторных и натуральных климатических испытаний. Результаты испытаний представлены в таблице 2. Видно, что в сравнении с контрольными показателями после воздействия эксплуатационных факторов уровень сохранения прочностных свойств органоластика ВКО-25 составляет не менее 84 %, что свидетельствует об устойчивости материала к воздействию внешних факторов.

Таблица 2

Свойства органоластика ВКО-25 после воздействия различных факторов.

Условия экспозиции	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при изгибе, МПа
Контрольный образец	890	520
Термическое старение 80°C (3 мес.)	820	555
Термическое старение 105°C (3 мес.)	810	560
T=60 °C, φ=85 % (3 мес.)	840	520
Тропическая камера (3 мес.)	810	530
Влажность φ =98 % (3 мес.)	830	510
Вода (3 мес.)	820	505
Топливо ТС-1 (3 мес.)	860	510
Масло ИПМ-10 (3 мес.)	880	510
Микологическое воздействие (3 мес.)	830	-
Изменение температуры от -60 до 80 °C, 10 циклов	830	-
Соляной туман (35 °C, 7 сут.)	850	-
T=55 °C, φ=93 % (8 сут.)	820	-
Перепад темп. с переходом через 0 °C, (90 цикл.)	830	-
Минимальная температура (-60 °C, 24 ч)	0	-
МЦКИ г. Москва (12 мес.)	850	540
ГЦКИ г. Геленджик (12 мес.)	750	500

Процессы водо- и влагопоглощения органоластика ВКО-25 исследовали при выдержке материала в следующих средах: в воде при температуре $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$; при относительной влажности 98 % и температуре $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$; при относительной влажности 85 % и температуре 60 °C. Кривые водо- и влагопоглощения представлены на рисунке 2. Через 90 суток масса

образцов органопластика за счет поглощенной влаги изменяется на 0,55–1,23 % в зависимости от условий экспозиции. При погружении в воду количество влаги, поглощенной образцами органопластика ВКО-25, составляет 1,07%, что выше, чем при выдержке при относительной влажности 98 % при той же температуре (23 °С).

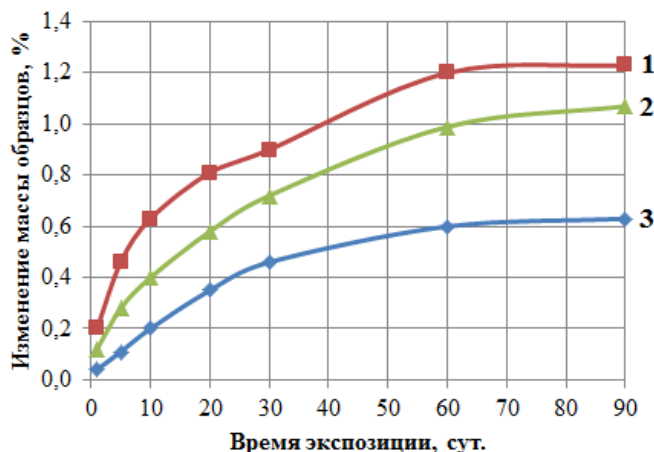


Рис. 2 – Водо- и влагопоглощение органопластика ВКО-25 при выдержке при влажности 85 % и температуре 60 °С (1), в воде при температуре 23 °С (2); при влажности 98 % и температуре 23 °С (3)

Во влажной среде количество поглощенной влаги увеличивается с ростом температуры: при температуре 60 °С и относительной влажности 85 % после 90 суток выдержки влагопоглощение составляет 1,25 %.

Для сравнения: влагопоглощение типовых органопластиков (Органит 11ТЛ, ВКО-19 и др.) в аналогичных условиях составляет 2,0–3,5 % [19]. Таким образом, органопластик ВКО-25 на основе ткани из арамидного волокна Русар НТ имеет преимущества в 1,5–2,0 раза по стойкости к поглощению влаги по сравнению с органопластиковыми армированными арамидными волокнами СВМ, Руслан.

Исследовали характер изменения механических характеристик органопластика ВКО-25 в процессе влагонасыщения. Механические испытания после выдержки в воде проводили во всем диапазоне

климатических температур, принятом для эксплуатации авиационной техники: от минус 60 °С до 80 °С (рис. 3).

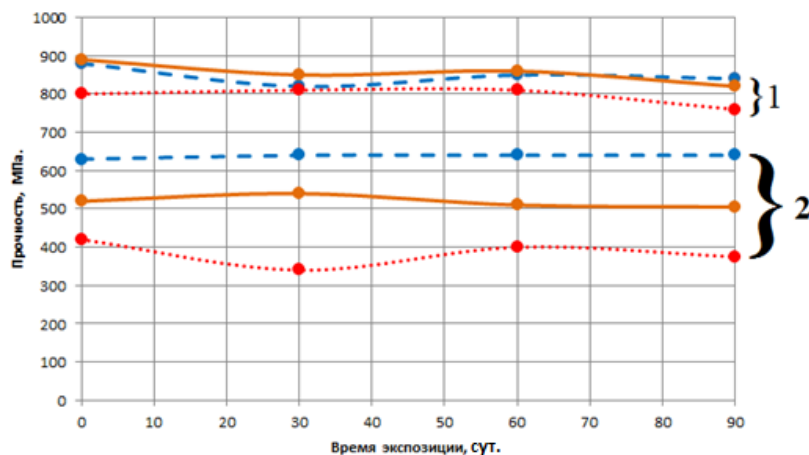


Рис. 3 – Влияние продолжительности выдержки в воде органоластика ВКО-25 на прочность при растяжении (1) и изгибе (2). Температура испытания после выдержки в воде: 20 °С (—), минус 60 °С (-----), 80 °С (.....)

Как видно на рисунке 3, после предельного влагонасыщения, наблюдаемого после выдержки 90 суток в воде при температуре 23 °С, происходит незначительное снижение прочности органоластика ВКО-25. Уровень сохранения прочности при растяжении и изгибе после влагонасыщения составляет 96 % от первоначального значения, полученного при той же температуре испытания. Данные свидетельствуют о высокой стабильности механических характеристик органоластика ВКО-25 при воздействии влаги.

Заключение

Впервые для российского арамидного органоластика показано, что благодаря высокой стойкости к поглощению влаги и высокому уровню сохранения физико-механических свойств после воздействия широкого спектра климатических факторов, органопластик ВКО-25 может быть рассмотрен для применения в изделиях авиационной техники, работающих во всеклиматических условиях (категория размещения 2) по ГОСТ 15150-69.

Однонаправленный органопластик ВКО-24 рекомендован для изготовления ответственных силовых конструкций, работающих при высоких растягивающих нагрузках. Конструкционный органопластик ВКО-25 рекомендован для изготовления обшивок сотовых конструкций вертолетов. Материал работоспособен при температурах от - 60 до + 80 °С.

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн., 2021. № 4. Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 11.05.2022). DOI:10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.

2. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии, 2015. №4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.

3. Ткаченко В.Н., Гуняев Г.М. Климатическая стойкость углепластиков под нагрузкой // Авиационные материалы. Коррозия и старение материалов в морских субтропиках / под. ред. Б.В. Перова, В.А. Засыпкина. М.: ВИАМ, 1983. С. 18–31.

4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения // Деформация и разрушение материалов, 2010. № 11. С. 19–27.

5. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения // Деформация и разрушение материалов, 2011. № 1. С. 34–40.

6. 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.

7. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Кулагина Г.С., Шульдешова П.М. Современные препреги на основе полимерных органических волокон для изготовления авиационных конструкций // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2022. № 5. С. 37–45

8. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. М.: НОТ, 2018. 822 с.

9. Zhelezina G.F., Shuldeshova P.M. Structural organoplastics based on film adhesives // *Polymer Science. Series D*. 2014. Т. 7. № 3, С. 172-176. DOI: 10.1134/S199542121403023X.

10. Железина Г.Ф., Тихонов И.В., Черных Т.Е., Бова В.Г., Войнов С.И. Арамидные волокна третьего поколения Русар НТ для армирования органотекстолитов авиационного назначения // *Пластические массы*, 2019. №3-4. С. 43–47.

11. Каблов Е.Н., Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Исследование микроструктуры однонаправленного органопластика на основе арамидных волокон Русар-НТ и эпоксидно-полисульфонового связующего // *Авиационные материалы и технологии*, 2020. № 4. С. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.

12. Tikhonov I.V., Tokarev A.V., Shorin S.V., Shchetinin V.M., Chernykh T.E., Bova V.G. Russian aramid fibres: past–present–future // *Fibre Chemistry*. 2013. № 5. P. 1–8.

13. Кривонос В.В., Тарасов Ю.М. Инновационные композитные материалы и технологии в авиастроении. М.: Сборник Композиты СНГ: Цифровизация и стоимостный анализ жизненного цикла изделий, Ивент группа Musthavevents, 2018. С. 23–26.

14. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагоднасыщение 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.

15. Старцев В.О., Валевин Е.О., Гуляев А.И. Влияние старения поверхности полимерных композиционных материалов на их механические свойства // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2020. № 8. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76.

16. Мухаметов Р.Р. Петрова А.П. Ахмадиева К.Р. Влияние волокнистого наполнителя на процесс отверждения и структуру отвержденного связующего в составе ПКМ // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 5. С. 12–18.

17. Shul'deshova P.M. Zhelezina G.F., Solov'eva N.A., Shul'deshov E.M. Dielectric characteristics of structural organoplastics // Polymer Science, Series D. 2022. Т. 15. №1. С. 96-100. DOI: 10.1134/S1995421222010178.

18. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2020. № 6-7. Ст. 05 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 20.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.

19. Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Шульдешова П.М. Органопластики авиационного назначения. Свойства и применение // в сборнике: Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности. Сборник докладов Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения профессора, д.т.н. Б.В. Перова. Москва. 2020. С. 55–62.

УДК 666.7

**ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ – СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
МОДИФИКАЦИИ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С
ЦЕЛЮ ПРИДАНИЯ ИМ ВЫСОКОГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ**

А.С. Беспалов¹; И.Э. Салимов¹; В.Г. Бабашов¹, к.т.н.;

В.М. Бузник², д.х.н.; С.А. Лермонтов³, д.х.н.; Н.А. Сипягина³, к.х.н.;

И.С. Чашин⁴, к.ф.-м.н.; Е.В. Морозов⁵, к.ф.-м.н.

**GREEN CHEMISTRY – MODERN TECHNOLOGIES FOR MODIFYING
POROUS CERAMIC MATERIALS IN ORDER
TO GIVE THEM HIGHLY HYDROPHOBIC PROPERTIES**

A.S. Bespalov¹, I.E. Salimov¹, V.G. Babashov¹, V.M. Bouzник²,

S.A. Lermontov³, N.A. Sipyagina³, I.S. Chashin⁴, E.V. Morozov⁵

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

²*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)*

им. И.М. Губкина, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 65

³*Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, Черноголовка, Северный пр-д, 1*

⁴*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28*

⁵*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Федеральный исследовательский центр “КНЦ СО РАН”, 660036 г. Красноярск, ул. Академгородок, 50*

Аннотация

Проведены фундаментальные исследования по гидрофобизации образцов высокопористого керамического материала типа ТЗМК с использованием технологии сверхкритических флюидов как растворителей фторолигомеров, позволяющей исключить применение токсичных растворителей.

Ключевые слова:

теплозащитный материал, фторпарафин, сверхкритические флюиды, гидрофобность, краевой угол смачивания, влагопоглощение

Annotation

Fundamental studies have been carried out on the hydrophobization of samples of high-porous ceramic materials of the type TZMK.

Keywords:

heat-proof material, fluoroparaffin, supercritical fluids, hydrophobicity, contact angle, moisture absorption

Реферат

Проведены фундаментальные исследования по гидрофобизации образцов высокопористого керамического материала типа ТЗМК, и дана оценка новых подходов гидрофобизации. Доказана высокая эффективность применения данных методов для защиты высокопористых систем от губительного воздействия повышенной влажности.

Введение

Для значительного улучшения функциональных и эксплуатационных характеристик уже существующих материалов зачастую недостаточно применения существующих классических технологий, для большого рывка необходимо проведение фундаментальных исследований с использованием

современных новейших подходов, среди которых в последнее время большое внимание уделяется «зеленым» технологиям.

В докладе, на примере высокопористого керамического материала (ВПКМ) марки ТЗМК, разработанного для теплозащитной системы космического аппарата «Буран» [1–3], демонстрируется полезность фундаментальных исследований применяемой технологии зеленой химии для более глубокого понимания строения ВПКМ, процессов их взаимодействия с внешней средой, на примере водопоглощения, выявления способов модифицирования для придания новых функциональных свойств, создания на их основе принципиально новых материалов, выявление новых возможных применений материалов, в частности в условиях повышенной влажности.

Высокая пористость, достигающая 95 %, в сочетании с низкой теплопроводностью материалов, обеспечивают прекрасные теплоизоляционные свойства ВПКМ. Так материал ТЗМК-10 характеризуется открытой пористостью в 94 %, плотностью 140 кг/м³, коэффициентом теплопроводности при 293К равным 0,030 Вт/(м·К) (для сравнения показатель воздуха – 0,024 Вт/(м·К), а воды – 0,599 Вт/(м·К)). Разработанная технология обеспечивает жесткое скрепление в местах соприкосновения оксидных волокон, диаметром порядка 3 мкм, что позволяет получить образцы в форме жестких плит. Размеры сообщающихся пор варьируются от единиц до сотни микрометров (рис. 1).



Рис. 1 – Изображения образцов ТЗМК и их строения по данным растровой электронной микроскопии

Если учесть, что материалы могут функционировать при температуре до 1200 °С без значительной потери прочностных свойств, то очевидно их применение не только в качестве теплозащиты в машиностроении, но и в фильтрах очистки металлических расплавов от шлаков, и в качестве теплоизоляции печей. Как видно, диапазон применения ТЗМК не велик, и одна из задач обсуждаемого в статье исследования – поиск новых применений.

При наличии отмеченных достоинств, ВПКМ имеют и недостатки, что ограничивает их применения. Самый главный из них – гидрофильность, образцы за 24 ч набирают воды до 700 % от массы самого материала, в силу высокой пористости и капиллярного эффекта. Замена воздуха (плохого проводника тепла) на воду (хороший проводник), перечеркивает теплозащитную и теплоизоляционную эффективность ВПКМ, более того при циклическом знакопеременном термическом воздействии на водонасыщенные образцы они разрушаются. Очевидна необходимость модифицирования ВПКМ для придания гидрофобности, что существенно упростит условия их эксплуатации и хранения. Это вторая задача, решаемая в данном исследовании.

Очевидно, что искомые решения должны быть новыми и для этого потребуются оригинальные подходы, основанные на углубленных

фундаментальных решениях. По этой причине к выполнению работ были привлечены исследователи из большого числа организаций.

Новые подходы гидрофобизации высокопористых керамических материалов

На первом этапе задача гидрофобизации решалась путем нанесения гидрофобных жидкостей [4] на ТЗМК, но в настоящее время технологию нельзя повторить из-за прекращения выпуска отечественной промышленностью ряда компонент, входящих в их состав. Но за время после создания ТЗМК появились принципиально новые материалы и технологические приемы, которые разумно применить.

Очевидный путь – нанесение на оксидные волокна ВПКМ тонких покрытий из гидрофобных материалов, при этом создавать покрытие желательно не только на поверхности образцов, но и по всему пористому объему. Какой материал может быть взят для покрытия? Разумно использовать фторопласт марки Ф-4 (политетрафторэтилен, тефлон), фторолигомеры марок ППУ-90, ППУ-110, ППУ-120, ППУ-180, обладающих высокой гидрофобностью, отличной химической и термической стойкостью. Однако из-за плохой адгезии к внешним предметам фторопласт Ф-4 сложно нанести на поверхность изделий, более того его надо ввести во внутренние поры образца и сделать покрытие очень тонким. Реализация оказалась не простой технологической задачей в силу того, что Ф-4 практически не растворим в основных растворителях, а его расплав обладает высокой вязкостью и абсолютно не текуч, и жидкофазные технологические приемы неприемлемы. Исследованиями, с участием авторов доклада, было установлено, что термическим переделом Ф-4 можно получить продукт, который представляет собой композицию высокомолекулярной и низкомолекулярной компонент ПТФЭ [5]. Фторпарафины линейки ППУ растворимы либо сложнорастворимы в некоторых жидких растворителях,

например, гексафторизопропанол, трихлортрифторэтан, дибромтетрафторэтан, бромпентафторбензол и др., являющихся токсичными и загрязняющими атмосферу веществами. Последующие исследования показали, что низкомолекулярные фракции фторопласта Ф-4 и фторпарафины линейки ППУ оказались растворимыми в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО₂) [6], получаемый таким образом СК-раствор позволяет наносить фторполимерные и фторолигомерные покрытия на твердые поверхности разной формы и любого химического состава [7]. Высокая подвижность молекул в СК-состоянии и плотность характерная для жидкостей обеспечивают проникновение молекул фторолигомеров в объем ВПКМ, а вариацией термодинамических условий добиваются их иммобилизацию на поверхность оксидных волокон во всем объеме. Дополнительные преимущества подхода в том, что покрытия более качественные, чем при использовании жидких технологий, из-за отсутствия сил поверхностного натяжения, и супертонкие (порядка десятка нм), что исключает большой расход достаточно дорогого полимера. А потому подход заманчив для гидрофобизации ВПКМ с нанесением фторопластового покрытия по всему объему пористого материала. Проведенными исследованиями было показано, что метод эффективен для гидрофобизации ТЗМК: если исходный образец ТЗМК при помещении в воду тонет в течении нескольких секунд и разрушается под действием воды, то обработанный не тонет годами, при сохранении исходной формы; начальный угол смачивания капли воды равен 155°, что соответствует супегидрофобному состоянию, а при выдержке во влажной среде до пяти часов уменьшается до 147°, что соответствует категории высокогидрофобных материалов (рис. 2) [8,9].

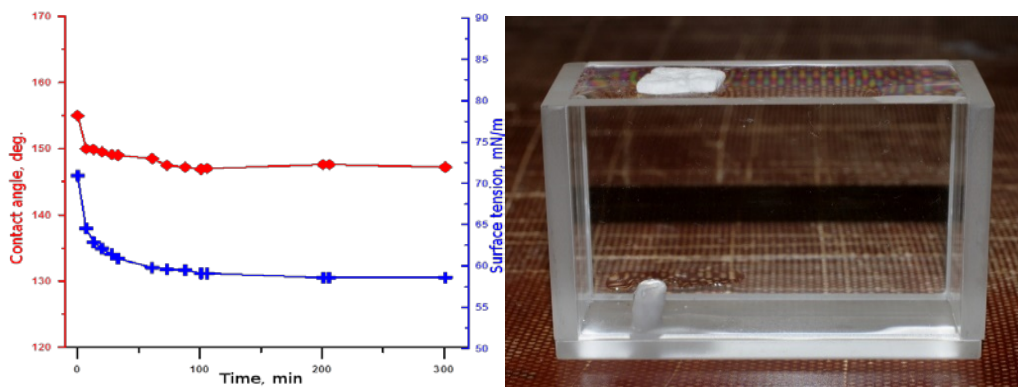


Рис. 2 – Показатели угла смачивания модифицированного образца ТЗМК от времени пребывания во влажной среде и демонстрация его плавучести в воде

Гидрофобное покрытие волокон имеет место по всему объему образца, это доказывают элементный состав поверхности волокон на поверхности и изломах образцов, полученных ЭДС исследованиями электронных микроскопических изображений.

При всех достоинствах предлагаемого подхода, он не свободен от недостатков, основной из которых – ограничение размеров обрабатываемого образца объемом реактора, что делает технически сложным модифицирование крупногабаритных ВПКМ-изделий. Проведенные авторами доклада исследования позволили получить информации о характере взаимодействия низкомолекулярных фторполимеров с ТЗМК и предложить способ гидрофобизации без привлечения технологий сверхкритических жидкостей, на который в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ оформлено «ноу-хау» [10].

Дополнительной критикой отмеченного метода со стороны химиков является тот факт, что молекулы покрывающего вещества не образуют ковалентной химической связи с поверхностью волокон, а потому не имеют хорошей адгезии, хотя показатели по гидрофобности сохраняются при многочасовом пребывании во влажной среде. Поэтому совместно с сотрудниками ИФАВ РАН метод сверхкритических флюидов был применен для иммобилизации на волокна ТЗМК молекул изопропиловых спиртов (ИПС). Его особенностью, в отличие от растворения фторполимеров в СК-

CO₂, в том, что использовавшиеся ИПС и ГФИПС (гексафторизопропиловый спирт) одновременно являются и растворителем, и наносимым на поверхность гидрофобизирующим материалом, последнее обеспечивается за счет -CH₃, -CF₃-групп, привитых к поверхности волокон [11], иммобилизованных по ниже приведенной схеме (рис. 3).

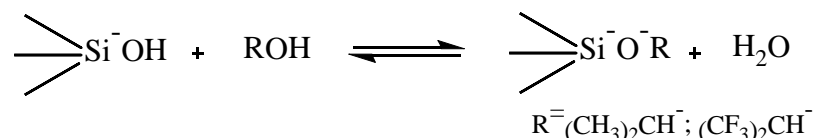


Рис. 3 – Схема иммобилизации ИПС на поверхности кварцевого волокна

Проведенные исследования показали, что, несмотря на химическое связывание спиртов с керамической подложкой, результат хуже, чем при нанесении фторопластовых покрытий. Первоначальные значения углов смачивания модифицированных таким методом образцов достаточно высоки – 127° для ИПС и 132° – для ГФИПС соответственно, но при пребывании обработанных образцов во влажной среде резко ухудшаются показатели углов смачивания. Если через 4 часа пребывания во влажной среде он падает у обработанного ИПС образца до 95°, то у обработанного ГФИПС – до нулевого значения (капля впитывается быстрее, чем проводится эксперимент). При увеличении времени контакта материала с водой происходит обратимость реакции этерификации кремниевой кислоты в приведенной выше схеме, что приводит к обратному появлению полярных Si-OH групп на поверхности кварца. Следовательно, химическое связывание иммобилизуемых молекул не всегда гарантирует устойчивость гидрофобного покрытия.

Если поры ТЗМК заполнить аэрогелем (материалом с пористостью до 99% и размером пор порядка 20 нм), то образуется иерархический мультипористый композиционный материал (ИПКМ), в котором в микропорах размещается нанопористый аэрогель (рис. 4). При заполнении

ТЗМК аэрогелем из метилтриметоксисилана ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), обладающего гидрофобными свойствами, гидрофобность передается композиту, при этом водостойкость зависит от типа СК-растворителя, которым производится сушка при создании аэрогеля. Изопропиловый спирт позволяет получить композит с лучшими гидрофобными показателями. Такие композиты имеют определенные перспективы применения, но необходимо их дополнительное исследование.

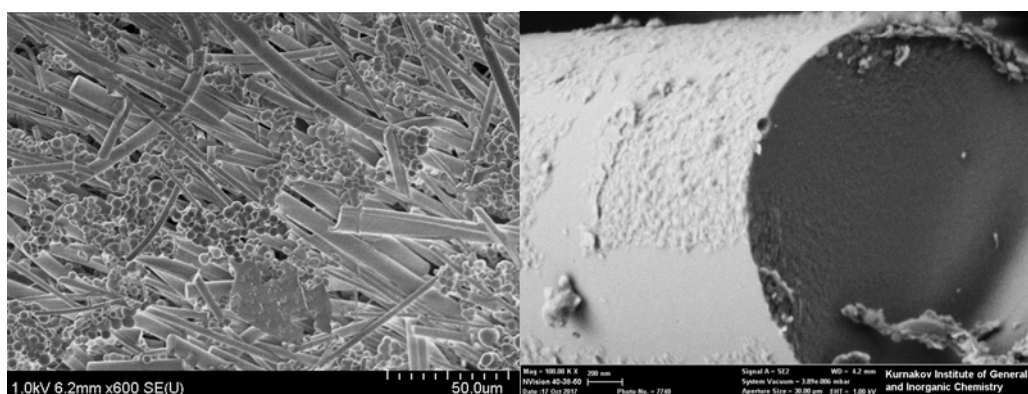


Рис. 4 – Микроструктура ИПКМ на основе ТЗМК и аэрогеля МТМС

В таблице 1 приведены позитивны и ограничения рассмотренных выше технологий.

Понимание природы водопоглощения ТЗМК, требует углубленного изучения, для этого могут быть полезны метод ядерного магнитного резонанса и магнитной резонансной томографии протонов. Их применение позволит изучить микроскопические особенности водопоглощения исходных и модифицированных образцов ТЗМК: определить пути миграции и абсорбции молекул воды в поры материала, количественно описать параметры водопоглощения, выявить влияния структурного строения, дефектности и типа модифицирования образцов на процесс водопоглощения. Было обнаружено необычное заполнение водой ТЗМК материалов – отсутствие фронта водонасыщения с поверхности вглубь образцов; обнаружены внутренние области абсорбции воды (Рис. 5). Явление сопровождается эффектом «гигроскопической памяти» – последующее

(после просушки водонаполненных образцов) замачивание полностью сохраняет конфигурацию водонаполненных зон, при увеличении скорости водопоглощения на порядки [13]. Наблюдаемое скопление воды внутри образца обусловлено особенностями пористости по объему образца, вследствие технологических условий его синтеза – внутренняя часть образцов менее плотная и в избытках пор происходит накопление воды. Темные края образцов, скорее всего, связаны не с отсутствием воды, а с её динамическими свойствами, она скорее находится в связанном состоянии – молекулы воды сильно взаимодействуют с поверхностью волокон, что сказывается на их подвижности и возможности фиксации методом МРТ. Оработаны технологические приемы, позволяющие устранить «гигроскопическую память» и сделать водонасыщение фронтальным с фиксацией скоростей фронта.

Таблица 1

Достоинства и недостатки технологий гидрофобизации ВПКМ

Фторпарафины в СК-СО ₂	СК-спирты	Гидрофобные ИКМ
Достоинства		
<ul style="list-style-type: none"> • Позволяет наносить ультратонкие сплошные ФП-покрытия на волокна ВПКМ во всем его объеме, улучшая гидрофобные, протекторные, трибологические характеристики; Долговременная эксплуатация и хранение материалов при высокой влажности с сохранением высокой гидрофобности 	<ul style="list-style-type: none"> • Возможность химической прививки гидрофобных молекул к поверхности оксидных волокон 	<ul style="list-style-type: none"> • Химическая прививка гидрофобных групп к поверхности волокон в виде тонкого сплошного покрытия и заполнение микропор ВПКМ аэрогелем; • Повышение значений прочности и удельной поверхности ВПКМ; • Длительная эксплуатация и хранение материалов при высокой влажности и в воде
Недостатки		
<ul style="list-style-type: none"> • Низкая адгезия к поверхности оксидных волокон; Ограничение габаритов образцов объемом реактора 	<ul style="list-style-type: none"> • Потеря гидрофобных свойств во влажной среде 	<ul style="list-style-type: none"> • Ограничение габаритов материала объемами реактора

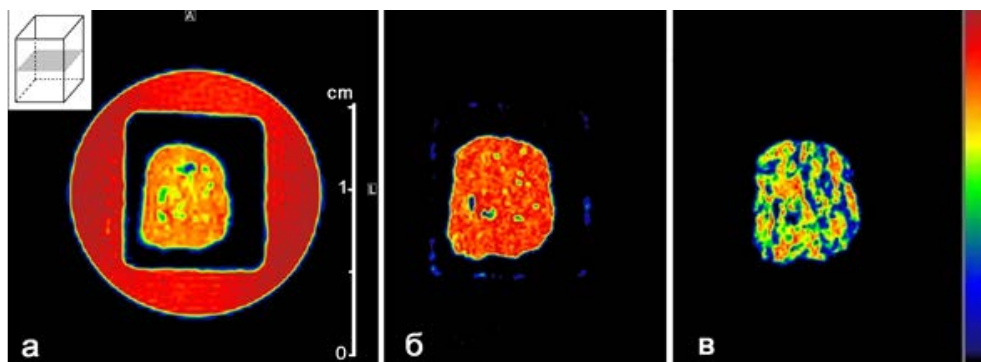


Рис. 5 – Магнитно-резонансные томограммы образцов ТЗМК в форме параллелепипеда (вид сверху); красный круг – пробирка заполненная водой: через 2 часа пребывания в воде (а), сразу после извлечения из воды (б), через 24 часа после пребывания на открытом воздухе (в)

Исследование водопоглощения ИПКМ с гидрофобным аэрогелем показало, что значительного насыщения водой образца не произошло за 19 суток нахождения под гнетом (рис. 6).

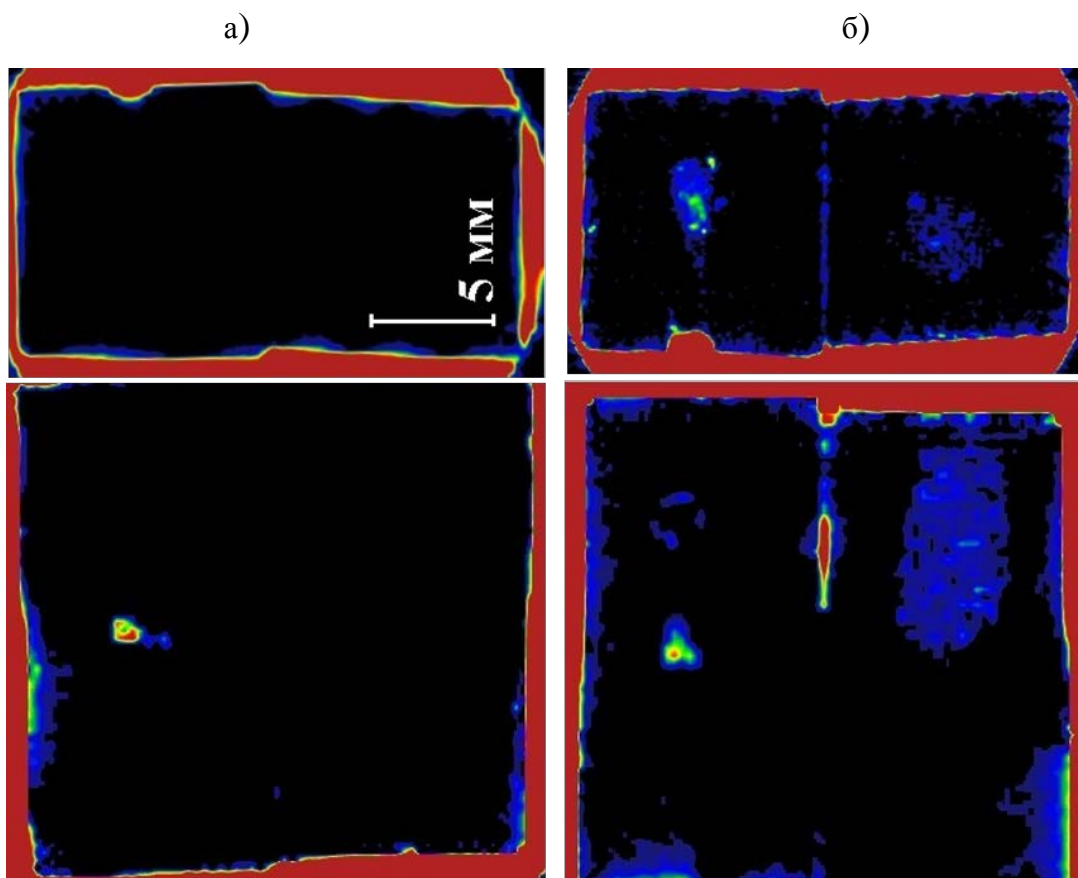


Рис. 6 – Исследование процесса водопоглощения образцов гидрофобного мультипористого композиционного материала АГ(МТМС)@ТЗМК методом МРТ: а) спустя 5 мин после погружения в воду; б) спустя 19 суток после погружения в воду

Показано как качественно и количественно гидрофобизация образцов влияет на процесс водопоглощения и степень защищенности материала от воды при модифицировании образцов. Если необработанный образец насыщается при первом замачивании в течении двух часов, а при повторном через 5 минут, то обработанные образцы не сорбируют воду и после 19 суток пребывания в воде под гнетом.

Выводы

Представленный в докладе материал на конкретном примере демонстрирует важность фундаментальных исследований с применением технологии зеленой химии для расширения функциональных возможностей уже существующих материалов и выявления новых областей их применения.

Список литературы

1. Belunova L.V., Gribkov V.N., Chernyak A.I., Mizyurina G.T., O.A. Mordovin and Mukhanova E.E., *United States Patent № 5.569.423*, 1996.
2. Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы. Российский химический журнал. 2010. Т. 54. № 1. С. 12-19.
3. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» /Под общ. ред. акад. РАН Е.Н. Каблова. М.: Фонд «Наука и жизнь». 2013. 128 с.
4. Китаева Н.С., Муханова Е.Е., Деев И.С. Высокотеплостойкие гидрофобные покрытия для теплозащитного материала на основе кварцевого волокна // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №6. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.02.2013).
5. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, применение /под ред. В.М. Бузника.- Томск: Изд-во НТЛ, 2009. 192 с.
6. Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галеев Э.Е., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для

химических процессов с участием фторполимеров. Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) 2008. Т. LII. 33, С. 56–65.

7. Галлямов М.О. (Коллоидная химия)

8. Каблов Е.Н., Бузник В.М., Гращенков Д.В. И др. Гидрофобный пористый керамический материал и способ его получения. патент на изобретение RUS 2630523 28.06.2016.

9. Беспалов А.С., Бузник В.М., Гращенков Д.В., и др. Гидрофобизация пористых керамических материалов с применением технологии СК-CO₂ // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 4. С. 431–437.

10. Технологическая рекомендация. ТР 1.2.2584-2017.

11. Лермонтов С.А., Сипягина Н.А., Малкова А.Н. и др. Технология гидрофобизации высокопористых теплозащитных материалов с использованием спиртов в сверхкритическом состоянии // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 3. С. 119–124.

12. Кирюхин Д.П., Беспалов А.С., Бузник В.М. и др. Применение низкотемпературной пострадиационной прививочной полимеризации политетрафторэтилена для гидрофобизации пористых керамических материалов на основе оксидных волокон // Перспективные материалы. 2018. № 10. С. 54–62.

13. Morozov E.V., Buznik V.M., Bespalov A.S. et.al. Magnetic Resonance Imaging of Water Absorption by Highly Porous Ceramic Materials//Dokl.RAS.Chem (2019).

14. Буянов Р.А., Мишаков И.В. Физико-химический наноробот в нанотехнологии. Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. С. 219–227.

15. Rodrigues L.M.T.S., Silva R.B., Rocha M.G.C., Bargiela P., Noronha F.B., Brandão S.T. // Catal. Today. 2012. V. 197. P. 137.

16. Zeng S., Zhang X., Fu X., Zhang L., Su H., Pan H. // Appl. Cat. B. 2013. V. 136–137. P. 308

17. Chalupka K.A., Jozwiak W.K., Rynkowski J., Maniukiewicz W., Casale S., Dzwigaj S. // Appl. Catal. B. 2014. V. 146. P. 227

18. Исаева Е.А., Локтев А.С., Мухин И.Е., Беспалов А.С., Бузник В.М., Дедов А.Г., Новые катализаторы на основе высокопористых керамических материалов для переработки газового и возобновляемого сырья в продукты нефтехимии, Сборник тезисов 14 Конф. «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Черноголовка, Россия, 14–16 сентября 2018, С. 105

19. Voloshin Y.Z., Belaya I.G., Krämer R. Cage metal complexes: clathrochelates revisited, Springer, Heidelberg (2017).

20. Дедов А.Г., Локтев А.С., Иванов В.К., Быков М.А., Мухин И.Е., Лиджиев М.М., Рогалева Е.В., Моисеев И.И. // ДАН. 2015. Т. 461. № 4. С. 426. [Doklady Physic. Chemistry. 2015. V. 461. Part 2. P. 73.]

УДК 678.8

АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫСОКОНАГРУЖЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ БЕЗАВТОКЛАВНЫМИ МЕТОДАМИ

А.Н. Силкин¹

A.N. Silkin¹

pr@technologiya.ru

¹ *Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие "Технология" им. А.Г. Ромашина», Государственный научный центр Российской Федерации*

Аннотация

Рассмотрены передовые безавтоклавные технологии производства из полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе высокопрочного углеродного волокна. Проведены исследования физико-механических характеристик на образцах, изготовленных методом инфузии на терморезистивном связующем и методами горячего прессования на термопластичных связующих. Представлены особенности технологий изготовления, преимущества и недостатки каждого способа.

Ключевые слова:

безавтоклавные способы формования, вакуумная инфузия, горячее прессование, термопластичные связующие

Abstract

Advanced autoclave-free production technologies from polymer composite materials (PCM) based on high-strength carbon fiber are considered. Studies of

physical and mechanical characteristics on samples made by infusion on a thermosetting binder and by hot pressing on thermoplastic binders have been carried out. The features of manufacturing technologies, advantages and disadvantages of each method are presented.

Keywords:

autoclave-free molding methods, vacuum infusion, hot pressing, thermoplastic binders

Введение

Технологии, основанные на формировании изделий из ПКМ методами автоклавного отверждения и горячего прессования препрегов (предварительно пропитанных терморезактивным связующим слоистых материалов), при изготовлении композитных деталей авиационной и космической техники до конца 80-х годов занимали основное место. Появление на рынке новых высокопрочных волокон, развитие их текстильной переработки и синтезирование маловязких смол позволило открыть путь к передовым технологиям переработки композиционных материалов и внедрение их в аэрокосмической и других отраслях промышленности.

Основное преимущество новых технологий заключается в исключении из технологического цикла производства операции отверждения изделий в автоклаве, а также отсутствие необходимости изготовления препрегов, имеющих малые по сравнению с непропитанным волокном сроки хранения. Замена автоклавного формирования на печное, уменьшение временных и энергетических затрат при изготовлении за счет использования при выкладке сухих текстильных наполнителей (тканей, объемно-армирующих преформ) позволяют значительно сократить расходы при производстве деталей из ПКМ.

Проведение формования при более низких давлениях, позволяющее исключить из процесса производства изделий из ПКМ применение высокоэнергетического оборудования, использование сухих (непропитанных) преформ вместо препрегов и применение маловязких смол для пропитки являются основополагающими факторами для совершенствования производства изделий из ПКМ на основе терморезистивных связующих.

Особый интерес также представляет замена связующих с терморезистивных на термопластичные, которые обеспечивают высокую надежность, низкий уровень остаточных напряжений, повышенные демпфирующие свойства, высокую ударную вязкость и повышенные (до 250 °С) температуры эксплуатации формуемого ПКМ.

В работе представлен сравнительный анализ трех передовых технологий получения изделия на основе наполнителя из углеродных волокон.

Сравнение способов изготовления углепластиков

На рисунке 1 представлена заготовка для изготовления изделия из высокопрочных волокон, работающая в условиях высоких нагрузок на растяжение, сжатие и сдвиг. Основу такого углепластика составляет объемно-армирующая преформа из углеродных волокон. Наиболее технологичным способом ее изготовления является метод вакуумной инфузии.



Рис. 1 – Заготовка, изготовленная методом вакуумной инфузии

Исходя из предъявляемых к высоконагруженным деталям жестким требованиям по прочности, помимо высокотехнологичного метода вакуумной инфузии, для сравнения рассматривались методы изготовления ПКМ на основе термопластичных связующих, отличающихся высокими показателями по прочности и жесткости. В качестве наполнителя использовалась лента на основе высокопрочных углеродных волокон УМТ 49-12К-ЕР. Из нее методом сухой выкладки слоев сформировали преформу, пропитали связующим и провели формование.

В результате в работе было рассмотрено три метода изготовления:

- вакуумная инфузия с применением связующего Т-26;
- горячее прессование с использованием термопластичного связующего PSU (полисульфон);
- горячее прессование с использованием термопластичного связующего РЕЕК (полиэфирэфиркетон).

По указанным методам соответственно были получены три ПКМ.

Анализ технологичности процесса изготовления показал, что наиболее перспективным является способ получения материала с использованием вакуумной инфузии. Данный метод проводится при более низких значениях температуры и давления, а значит, и с меньшими энерго- и трудозатратами.

Сравнение физико-химических свойств углепластиков

Из каждого материала было изготовлено не менее 5 пластин, на которых определял и толщину монослоя, пористость и компонентный состав (содержание волокна и полимерной матрицы). Средние значения характеристик приведены в таблице 1. Пористость ПКМ на основе терморезистивного связующего составила менее 1,5 %, что свидетельствует о высоком качестве композита, полученного способом инфузии.

Таблица 1

Средние значения плотности и компонентного состава

Материал (по типу связующего)	Плотность, кг/м ³		Пористость, %	Объемное содержание, %	
	Кажущаяся	Эффективная		Волокно	Полимер- ная матрица
У-T26	1530	1550	0,98	62,5	36,4
У-PSU	1460	1600	9,04	60,9	30,1
У-PEEK	1490	1530	2,56	45,0	52,4

Среднее значение пористости ПКМ на основе полисульфона – 9 %, что оказалось худшим результатом среди сравниваемых образцов ПКМ. Связано это, скорее всего, с дополнительным фазовым переходом связующего из порошкообразного состояния в вязкое, происходящим при формовании ПКМ.

При толщинометрии проводился анализ разнотолщинности материала. Наибольшая разница между максимальным и минимальным значением была выявлена у образцов со связующим PSU, что свидетельствует о его неравномерном распределении при формовании (рис. 2).

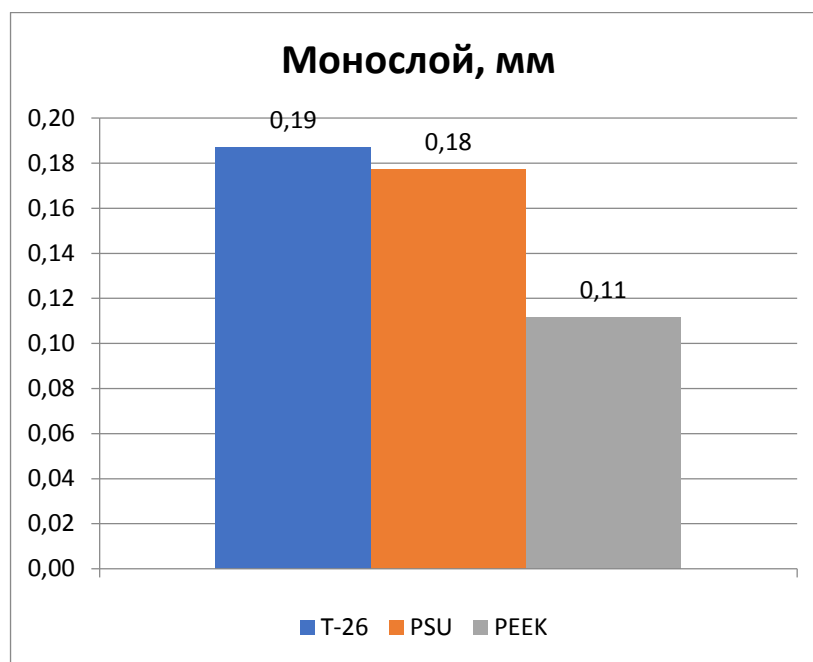


Рис. 2 – Значения толщин монослоя

Сравнение механических характеристик углепластиков

Для проведения исследований прочностных и жесткостных характеристик материалов, полученных тремя различными методами, были изготовлены стандартные образцы и проведены испытания на: растяжение, сжатие и межслойный сдвиг. Испытания проводились при температурах от -50 до +50 °С.

Согласно полученным данным, инфузионный способ изготовления материала позволяет добиться высоких показателей прочности при растяжении и сжатии, но уступает по показателям предела прочности и модулю упругости при сдвиге, что характеризует высокие показатели термопластичных связующих при восприятии сдвиговых нагрузений.

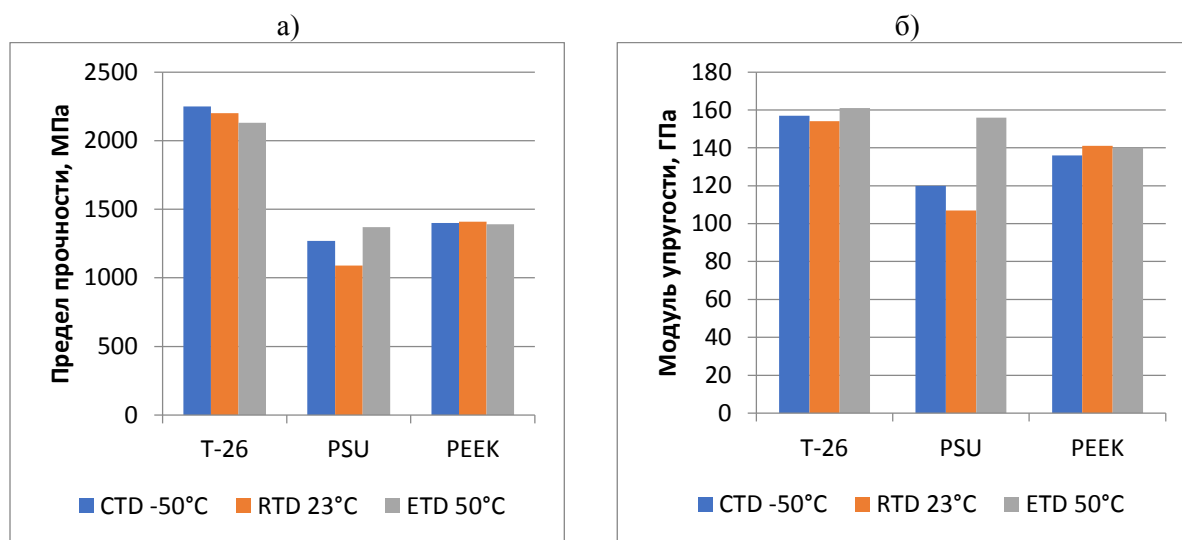


Рис. 3 – Предел прочности (а) и модуль упругости (б) при растяжении

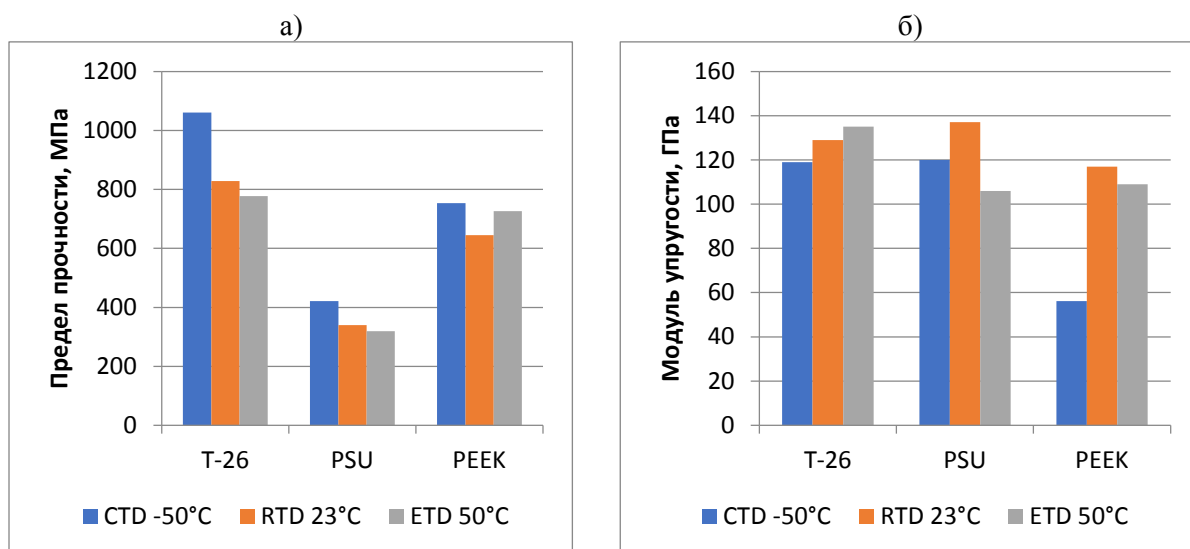


Рис. 4 – Предел прочности (а) и модуль упругости (б) при сжатии

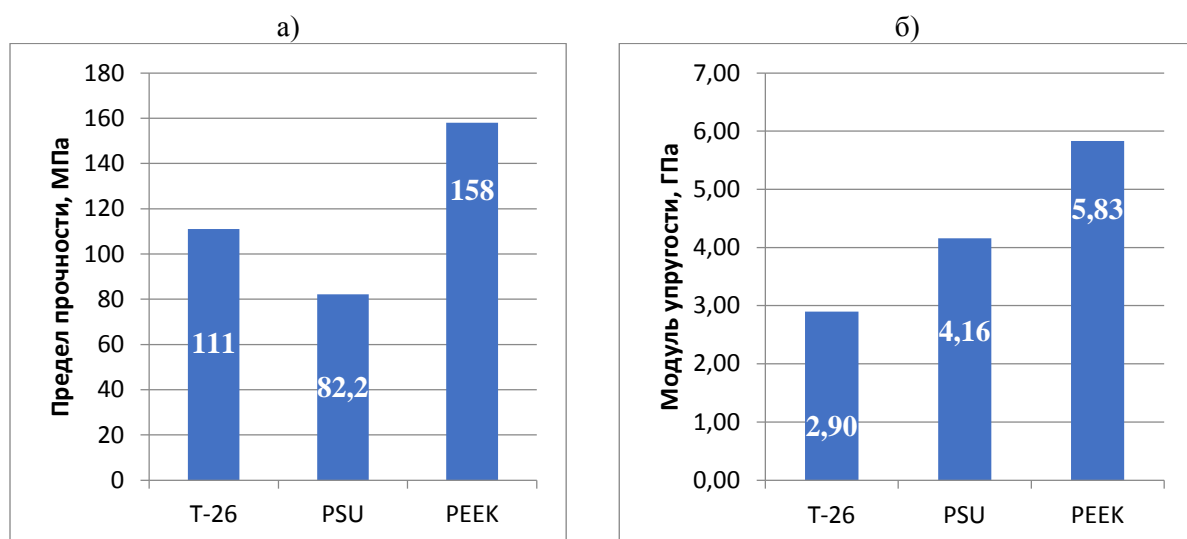


Рис. 5 – Предел прочности (а) и модуль упругости (б) при сдвиге

Заключение

Наиболее перспективным для высоконагруженных ПКМ является способ получения материала с использованием вакуумной инфузии. Данный метод реализуется при более низких значениях температуры и давления, а значит, и с меньшими энерго- и трудозатратами.

Наилучший показатель пористости показали образцы, изготовленные методом вакуумной инфузии. Значение составило менее 1,5 %, что сопоставимо с образцами, изготовленными по автоклавным технологиям

формования. Соотношение компонентного состава, в котором 61-65% армирующего наполнителя, также имеет близкие значения с материалами, полученными из препрегов на основе терморезистивных связующих, отверждаемых в автоклаве.

Предел прочности при растяжении ПКМ на основе Т-26 более чем на 50 % выше в сравнении с ПКМ на термопластичном связующем. Также, следует отметить высокий уровень значений предела прочности при сдвиге ПКМ на основе РЕЕК. В сравнении с ПКМ на основе Т-26, значение прочности при сдвиге выше более чем на 40 %.

УДК 677.174: 667.016

**ИННОВАЦИОННЫЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИЕ ПРЕПАРАТЫ
ДЛЯ ПРИДАНИЯ ОГНЕ-, БИО- И ТЕРМОСТОЙКОСТИ
ТЕКСТИЛЬНЫМ И ПОЛИМЕРНЫМ МАТЕРИАЛАМ**

А.П. Морыганов¹, д.т.н.; Н.С. Дымникова¹, к.т.н.;

Э.А. Коломейцева²

А.Р. Moryganov¹; N.S. Dymnikova¹; E.A. Kolomeitseva²

apm@isc-ras.ru; nsd@isc-ras.ru, apotex@bk.ru

¹ФГБУН Институт химии растворов им.Г.А. Крестова РАН

²ООО «Апотекс» (г. Иваново)

Аннотация

Представлены комплексные бесформальдегидные препараты Тезагран и Термотекс, разработанные ООО «Апотекс» и ИХР РАН, для придания полимерным текстильным материалам огне-, био- и термостойкости.

Ключевые слова:

текстильные материалы, антипирены, огнестойкость, термостойкость, биоцидность

Abstract

The development of complex formaldehyde-free gorenje-ters of Thesagran and Thermotex, made by LLC "Apotex" and IHR RAS, for giving polymer textile materials fire, bio and heat resistance is presented.

Keywords:

polymer materials, flame retardants, fire resistance, heat resistance

Реферат

ООО «Апотекс» совместно с ИХР РАН разработали инновационные экологически безопасные антипирены Тезагран и Термотекс для технических волокнистых материалов как альтернативу импортным галоген- и формальдегидсодержащим антипиренам. Антипирены и препараты на их основе предназначены для огне-, термо-, огнебиозащитной отделок технических тканей, нетканых материалов, смол, обеспечивая при этом более высокие показатели защиты в сравнении с импортными аналогами.

Производство современных технических текстильных материалов (ТТМ) – отрасль промышленности, выпускающая нетканые полотна различного сырьевого состава и назначения, трикотаж, ткани с определенными защитными свойствами, композитные материалы на их основе. К техническим материалам, выпускаемым в настоящее время, предъявляется ряд специальных требований в связи с применением их в жестких, иногда экстремальных условиях. Особое значение приобретает получение таких материалов с многофункциональными защитными свойствами, в которых объединены несколько необходимых для потребителя функций, таких как огнезащищенность, пожаробезопасность (устойчивость к воздействию открытого пламени), термостойкость (отсутствие деструкции, разрушения при температурах до 800 °С), биоцидность (устойчивость к воздействию плесневых грибов и болезнетворных микроорганизмов), в ряде случаев водо-нефте-маслоотталкивание.

Текстильные материалы со свойствами огнезащиты ранее получали, в основном, с использованием импортных антипиренов. Эти препараты и их выпускные формы дороги и не всегда обеспечивают соответствие обработанных ими тканей всему комплексу специальных и гигиенических требований, в частности, по содержанию галогенов, формальдегида и других экологически опасных составляющих. Так, известный антипирен-

замедлитель горения, лежащий в основе способа Пробан, выпускаемый в настоящее время КНР, – хлорид тетрагидроксиметил фосфония – отличается высокой токсичностью продуктов пиролиза и выделением особо вредных веществ при использовании его в производстве.

С учетом актуальности и высокой практической значимости направления по разработке высокоэффективных отечественных антипиренов и пожаробезопасных полимерных материалов ООО «Апотекс» (г. Иваново) совместно с Институтом химии растворов им. Г.А. Крестова РАН были проведены многоплановые исследования, разработаны на основе отечественного сырья и внедрены в производство инновационные комплексные бесформальдегидные замедлители горения для волокнистых полимерных материалов как альтернатива импортным экологически опасным галоген- и формальдегидсодержащим антипиренам.

Созданные антипирлирующие составы Тезагран, а также препараты последнего поколения Термотекс являются композиционными, изменяя соотношение компонентов в которых можно получать на единой базовой основе препараты разной направленности для различных объектов. Такой мультикомпонентный состав замедлителей горения предпочтительнее, т.к. процессы пиролиза проходят в несколько стадий и подбор компонентов позволяет воздействовать на разные стадии этих процессов в нужном направлении. Кроме того, при использовании определенных сочетаний компонентов наблюдается проявление эффекта синергизма, когда добавление небольших количеств, например, кремнийорганических или четвертичных аммониевых соединений приводит к значительному повышению эффекта огнезащитности, а также к приданию свойств биоцидности или водо-нефте-маслоотталкивания для различных рассматриваемых объектов. Многофункциональность разработанных составов позволяет получать материалы с комплексом необходимых свойств по экономической

ресурсосберегающей технологии сокращенной стадийности, предназначенные как для гражданских отраслей, так и нужд ОПК.

Методы исследования химической сущности процессов, протекающих в полимерных текстильных материалах при воздействии экстремальных факторов

Научной основой создаваемых препаратов и технологий их применения являются результаты изучения сущности процессов термолиза, карбонизации полимерных материалов, химических превращений функциональных групп, а также процессов с использованием катализаторов и структурообразователей.

Процессы пиролиза и термоокисления обуславливают развитие воспламенения и горения материала. Поэтому большое значение в данной работе уделялось дифференциально-термическому (ДТА) и термогравиметрическому анализам (ТГА). Дифференциально-термический анализ – это метод физико-химических исследований, при которых нами регистрировались тепловые эффекты, возникающие при нагревании (охлаждении) материала с постоянной скоростью. По характеру термограммы судили о величине теплового эффекта, скорости, интенсивности и характере протекающих процессов.

Термогравиметрический анализ показывает изменение массы исследуемого материала в процессе нагревания с постоянной скоростью и использовался для общей характеристики процесса пиролиза. В зависимости от поставленной цели и объекта исследования термический анализ проводили в воздушной среде или азоте.

Кроме того, весьма важным является анализ дыма и токсических газов, выделяемых материалами при горении. Изучение состава газов и дыма, выделяемых полимерными материалами при пиролизе, горении, проводили на волюмометрических газоанализаторах, действие которых основано на поглощении какого-либо газообразного вещества из газовой смеси

соответствующим раствором (например, углекислого газа – раствором едкой щелочи) и определении разности объемов газов до и после поглощения. Применялся также хроматографический анализ, заключающийся в адсорбции каким-либо адсорбентом веществ с последующей их фракционированной десорбцией, в процессе которой сначала вытесняются более легкие, а затем более тяжелые компоненты, определяли их концентрации.

С помощью методов ДТА и ДТГ исследовали компоненты композиционного состава с целью определения температурных интервалов существования устойчивого углеродного коксового остатка и/или наноразмерной микропленки, позволяющей создать защитный слой, препятствующий возгоранию и деструкции полимерного волокнистого субстрата.

Качественные показатели текстильных технических материалов определялись в соответствии с требованиями нормативной технической документации, характеризующими специальные защитные свойства: кислородный индекс текстильных материалов и волокон (ГОСТ 12.1.044.89 «ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения»); коэффициент дымообразования (ГОСТ 12.1.044.91 «ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения»); степень повреждения образца по массе (ГОСТ 30244-97); коэффициент биоустойчивости материалов (ГОСТ 9.049-91 «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных исследований на стойкость к воздействию плесневых грибов»); определение коэффициентов звукопоглощения исследуемых объектов проводили по ГОСТ 16297-80 «Материалы звукоизоляционные и звукопоглощающие. Методы испытаний» в диапазоне 800–6000 Гц.

Экспериментальная часть

Особенности химического строения целлюлозы, различия в реакционной способности гидроксильных групп звена ангидро-D глюкозы, обуславливают сложный механизм термического разложения (пиролиза). Как следует из данных термогравиметрического анализа (кривая TG, рис. 1а), можно выделить две основные стадии пиролиза целлюлозы. В температурном интервале 200–300 °С происходит отщепление воды от макромолекул, сопровождающееся образованием смолистых продуктов сложного химического состава. Как видно из дериватограммы (кривые DTA и DTG на рис. 1 а), эта дегидратация протекает эндотермично и с высокой скоростью. На следующей стадии в температурном интервале 300–500 °С полимерный субстрат окисляется кислородом воздуха с образованием оксидов углерода, причем коксовый остаток без введения антипиренов практически не образуется. Очевидно, что именно окисление полимеров, образовавшихся в результате дегидратации целлюлозы, является причиной таких негативных явлений как остаточное горение (тление), дымовыделение и образование продуктов неполного сгорания (оксида углерода).

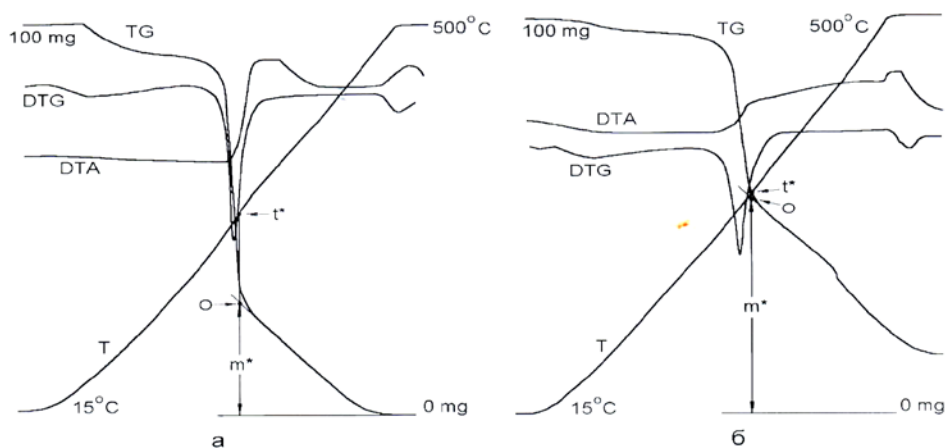


Рис. 1 – Дериватограммы порошкообразной целлюлозы (а) и хлопчатобумажной ткани, обработанной огнезащитным препаратом Термотекс (б)

В случае целлюлозы, модифицированной такими реакционноспособными веществами как фосфоновые соединения и их олигомеры, входящие в состав наших препаратов, качественная картина пиролиза в основном сохраняется (рис. 1 б). Наблюдаемые изменения касаются количественных характеристик пиролиза – сужается температурный интервал дегидратации целлюлозы и изменяются химические свойства продуктов пиролиза коксовых остатков, а именно – их термоокислительная устойчивость. Сопоставление дериватограмм исходной и модифицированной целлюлозы (рис. 1 а и 1 б) показывает, что в качестве параметра, характеризующего способность материала противостоять термоокислению, может быть принято положение точки О, разграничивающей две стадии пиролиза целлюлозы. Зная координаты этой точки, можно определить как количество твердого негорючего остатка (m^*), образующегося при дегидратации, так и температуру (t^*), при которой начинается его окисление.

Установлено, что разложение основного компонента происходит в температурном интервале 350–380 °С; при температуре 450 °С коксовый остаток составляет весьма значительную величину (примерно 80 %). При этом ингибируются газофазные пламенные реакции, протекающие с выделением большого количества вредных веществ. Кроме того, замедляется массо-теплопередача за счет разложения с эндотермическим эффектом в узком температурном интервале, совпадающем с началом интенсивного разложения модифицируемого полимера. Таким образом, в процессе пиролиза повышается выход карбонизированного остатка и паров воды и, соответственно, снижается количество горючих газов, слой карбонизированного остатка затрудняет также тепло- и газообмен между материалом и газовой зоной горения.

На основе проведенных исследований и разработок созданы инновационные высокоэффективные антипирлирующие составы Тезагран и

Термотекс, а также многофункциональные препараты для придания, кроме высоких свойств огнезащищенности и термостойкости, других специальных защитных свойств ТТМ. Было установлено, что карбонизирующая активность разработанных композиционных составов Термотекс по отношению к целлюлозосодержащим текстильным материалам значительно выше, чем у известных замедлителей горения, таких как Пироватекс, Пробан и др., компоненты системы (целевые активирующие добавки) являются катализаторами процесса карбонизации. Кроме того, показана значительная синергетическая эффективность различных составляющих композиционного химического состава на основе препарата Термотекс. С использованием разработанных препаратов получены импортозамещающие текстильные и полимерные материалы с улучшенными специальными защитными свойствами, в частности, нетканые материалы, потребность в которых в современных условиях достаточно велика. Композитные нетканые материалы из льноволокна с добавлением полиэфирных волокон получили высокую оценку ФГУП ВНИИЖГ. Эти материалы характеризуются высокими свойствами огнебиозащищенности, теплошумоизоляции, низкой гигроскопичностью, они могут быть использованы для обеспечения комплексной безопасности в транспортном машиностроении (авиа-, ж/д-, метро-, судостроения). Для пассажирских вагонов ж/д транспорта новые материалы заменяют ранее применяемые нетканые полотна Огнетекс, изготовленные из импортных арамидных волокон, имеющие недостаточный уровень огнебиозащищенности и экологической безопасности.

Проведены испытания по определению показателей долговечности и морозостойкости огнезащитных и термостойких нетканых материалов на основе льноволокна, предназначенных, в частности, для районов Крайнего Севера. Определялась стойкость к периодическому замораживанию/оттаиванию образцов, сохранение формоустойчивости их и оценка стабильности химического состава и качества нетканых материалов.

После 70 проведенных циклов испытаний изменений внешнего вида, геометрических размеров, химических и функциональных свойств не установлено. Показатели огнебиозащиты и термостойкости, полученные с применением препарата Тезагран-Био, позволяют использовать разработанные материалы для обеспечения комплексной безопасности транспорта, в том числе, специальной военной техники.

Основные показатели защитных свойств, придаваемых техническим текстильным материалам (тканям и нетканым полотнам), представлены в таблице 1.

Разработанные замедлители горения обеспечивают одновременно высокие показатели термостойкости и огнезащитности материалов различной природы: кислородный индекс, стойкость к прожиганию, экологическую безопасность – нетоксичность как самих антипиренов, так и отсутствие ядовитых газообразных выделений при воздействии тепловых потоков и открытого пламени; при этом стоимость новых антипиренов и многофункциональных составов на их основе сравнительно невелика.

Таблица 1

Основные показатели защитных свойств, придаваемых ТТМ с использованием различных модификаций препарата Термотекс

Наименование материала, пов. плотность, г/м ²	Сырьевой состав	Кислородный индекс, %	Коксовый остаток, %	Термостойкость при T=800 °C, с	Коэффициент дымообразования, м ² /кг	Показатель маслоотгаливания, баллы
Нетканый материал двухслойный, 380*	Лен/Арамид (75/25)	35,0	75	120	178	-
Нетканый материал двухслойный, 410	Лен/ПЭФ (70/30)	32,6	68	67	160	-
Нетканый материал трехслойный, 360	Лен/Арамид (70/30) + алюмин. пленка	39,0	77	105	162	-
Нетканый материал трехслойный, 360	Лен/Арамид (70/30) + алюмин. пленка	39,0	77	105	162	-
Ткань саржевого переплетения, 350	100% хлопок	36,4	86	115	134	6
Ткань полульняная, 420	Лен/Хл (50/50)	43,5	83	540	120	5
Ткань полотняного переплетения, 400	Лен/Хл/Арамид (40/40/20)	41,7	84	600	141	5
Норматив		Не менее 28	-	Не менее 50	Не более 500	Не менее 4

* У аналогичного нетканого материала Флеймшилд (Германия) термостойкость составляет 25–30 с

В настоящее время препараты серии Термотекс активно внедряются на предприятиях Ивановской, Владимирской, Нижегородской областей и ряде других регионов взамен используемых ранее импортных препаратов Фламментин ф. Тор и Рукофлам ф. Рудольф Хеми (Германия).

Изучение состава газов и дыма, выделяемых текстильными материалами при горении, проводили с использованием волюмометрических газоанализаторов. В табл. 2 приведены количественные характеристики дыма и газов для огнезащищенного нетканого материала (для сравнения – данные для нетканого материала Огнетекс и стеклоткани теплостойкой ТАФ-3).

Из данных табл. 2 следует, что образующиеся при пиролизе весьма опасные газообразные продукты HCN, CO, HF как по объему, так и по скорости выделения у материала Огнетекс значительно выше, чем показатели нетканых материалов, обработанных огнебиозащитным составом Тезагран-Био.

Таблица 2

Характеристики выделяемых при горении огнезащищенных текстильных материалов дыма и газов

Наименование материала	Удельная оптическая плотность дыма	Концентрация выделяющихся газов (м.ч. на 1000 м.ч. газовой смеси)				
		Моно оксид углерода (CO)	Циановодород (HCN)	Фтористый водород (HF)	Полифтори зобутилен (-Cn HmF-)	Диоксид углерода (CO ₂)
Огнезащищенный нетканый материал НО-Л-1	173	64	25	-	-	115
Огнезащищенный нетканый материал типа Огнетекс	195	127	48	26	-	183
Стеклоткань теплостойкая ТАФ-3	214	258	32	396	314	167

ООО «Апотекс» совместно с ИХР РАН разработали экологически безопасный антипирен Тезагран-ХЛ-4У, предназначенный для придания свойств огнестойкости и пожаробезопасности фенолформальдегидным смолам и различным конструкционным материалам с их использованием, а также технологии его применения. Преимущества как смолы с этим антипиреном, так и изделий на их основе заключаются в высоких

показателях огнезащищенности (кислородный индекс 35–36 % при нормативе не менее 28), экологичности (сам антипирен не токсичен и не образует вредных газообразных продуктов при горении, обладает свойством связывать свободный формальдегид) и экономичности (содержание антипирена в смоле 4–6 % масс. при невысокой стоимости).

В настоящее время в ИХР РАН проводятся исследования и разрабатываются инновационные экологически безопасные препараты для придания высоких огнебиозащитных свойств материалам на основе поливинилхлорида – винилискожи (условное название Термотекс-ВИ), а также препараты на основе стабилизированных наночастиц серебра для получения антигрибковых, антибактериальных или вирулицидных текстильных материалов из целлюлозных волокон с пролонгированным защитным действием.

Выводы

В работе приведены результаты многоплановых исследований по разработке и внедрению в производство многофункциональных составов Тезагран, Тезагран-Био, Термотекс, предназначенных для ресурсосберегающих технологий изготовления широкого круга технических полимерных материалов при достижении показателей специальных защитных свойств, значительно превышающих установленные нормативы и показатели импортных аналогов.

Установлено, что с использованием инновационных препаратов Термотекс и Тезагран вполне возможно и целесообразно расширение производства импортозамещающих огне-, био- и термостойких текстильных и полимерных материалов с улучшенными защитными свойствами для обеспечения, наряду с пожарной безопасностью, экологической и биологической безопасности жизнедеятельности человека и общества.

УДК 539.389:539.43:544.015.4

К ВОПРОСУ ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ДИССИПАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ УСТАЛОСТИ

В.И. Капустин¹, к.т.н.; К.В. Захарченко^{2,1} к.т.н.;

В.К. Черепанова¹, д.ф.-м.н.

macler06@mail.ru, zaharchenkok@mail.ru, vera.k.cherepanova@gmail.com

¹*Новосибирский государственный технический университет,*

²*Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН*

г. Новосибирск

Аннотация

Работа посвящена экспериментальному исследованию диссипативных свойств сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V) в условиях однородного напряженно-деформированного состояния, которое реализуется в рабочей части гладкого образца, подвергаемого периодическому нагружению с увеличивающейся амплитудой. Эффекты неупругого деформирования, возникающего в материале при циклическом нагружении, рассматриваются с позиции термодинамики. Методика исследования позволяет на ранних стадиях обнаружить необратимые изменения термодинамических характеристик образца и определить критические напряжения, при которых происходит резкое изменение производных потенциала Гиббса. Термодинамический подход позволил высказать гипотезу о связи критических напряжений с точками фазовых переходов материала под нагрузкой.

Ключевые слова:

упругопластическое деформирование, деформационные характеристики, термоупругий и диссипативный разогрев, структура, фазовый состав

Abstract

The article is devoted to the experimental study of dissipative properties of the VT6 alloy (Ti-6Al-4V) under conditions of a homogeneous stress-strain state, which realized on the gage part of a smooth sample subjected to cyclic loading with increasing amplitude. The effects of inelastic deformation occurring in a material under cyclic loading are considered from the standpoint of thermodynamics. The research technique allows detecting irreversible changes in the thermodynamic characteristics of the sample at an early stage and determining critical stresses at which a sharp change in the derivatives of the Gibbs potential occurs. The thermodynamic approach allowed us to hypothesize the connection of critical stresses with the points of phase transitions of the material under load.

Keywords:

elastoplastic strain, strain characteristics, thermoelastic and dissipative heating, structure, phase composition

Введение

К настоящему времени можно считать общепризнанным, что при описании процессов деформирования и разрушения уже не достаточно определения известных механических характеристик твердого тела (модуль упругости, коэффициент Пуассона, предел текучести, предел прочности и т. д.). Попытки описать эффекты деформирования только методами механики сплошной среды (МСС) приводят к выводам о том, что наблюдаемые эффекты не очевидны [1] или, что используемая модель неадекватно отражает действительность. Для описания наблюдаемых эффектов

необходимы не только дополнительные данные о деформированном состоянии и об изменении температуры, но и адекватная модель деформирования материала. Накопленный объем экспериментальных данных убедительно свидетельствует о том, что монотонное и циклическое деформирование сопровождается эффектами перехода металлов из одной кристаллической модификации в другую или структурными изменениями [2, 3, 4, 5, 6]. Экспериментальных данных об изменении температуры во время этих переходов, как и описания самих переходов, не достаточно для моделирования этих процессов. Сложившуюся ситуацию можно объяснить тем, что тепловые эффекты при нагрузках не превышающих предел текучести материала малы, а измерение приращения температуры на образце деформируемого материала сложнее, чем измерение деформаций. Тем не менее, тепловые эффекты, сопровождающие процесс деформирования, несут в себе значимую информацию об изменениях характеристик термодинамического состояния материала и должны учитываться при создании моделей деформирования и разрушения [7, 8].

В данной работе предпринята попытка рассмотреть эффекты деформирования материала, наблюдаемые в исследовании механических свойств материалов, с позиций термодинамики, дающей самое общее представление о наблюдаемых эффектах.

Согласно термодинамическому подходу исследуемый образец рассматривается как термодинамическая система (ТДС). Так как образец при нагружении обменивается энергией с испытательной установкой и средой, то в терминах ТДС он рассматривается, как закрытая ТДС.

Работа нацелена на разработку методики экспериментального исследования эволюции параметров калорического и термического уравнений состояния образца (ТДС) при периодическом деформировании, и интерпретацию характерных точек на экспериментальных зависимостях с позиций термодинамики и МСС.

Результаты могут быть полезны при решении задачи определения параметров моделей деформирования и последующего применения в конститутивных уравнениях, описывающих эволюцию ТДС в различных сценариях нагружения.

Образцы и описание эксперимента

Образец [1], подвергаемый испытаниям на усталость был изготовлен из двухфазного титанового сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V) мартенситного класса в состоянии поставки, испытывал действие статических и циклических нагрузок, которые создавали асимметричный цикл нагружения.

На рис 1. представлена программа, описывающая возможную траекторию выхода на режим усталостных испытаний с заданным средним напряжением, температурой теплового равновесия T , с увеличивающейся амплитудой цикла напряжений. Здесь по оси ординат – напряжение (нагрузка), по оси абсцисс – время. Знаком (*) обозначен момент достижения термодинамического равновесия после квазистатического нагружения образца.

На первом шаге программы процесс нагружения был не настолько медленным, чтобы можно было пренебречь теплопередачей. Следовательно, даже при максимальных напряжениях меньших физического предела текучести, процесс деформирования будет неравновесным, а образец нельзя рассматривать как изолированную ТДС. После шага 1 требуется некоторое время для восстановления теплового равновесия. В предварительных опытах было установлено, что для возвращения образца в термически однородное состояние требуется около трех минут.

На третьем шаге программы выполнялось циклическое нагружение с увеличивающейся амплитудой при постоянной статической нагрузке.

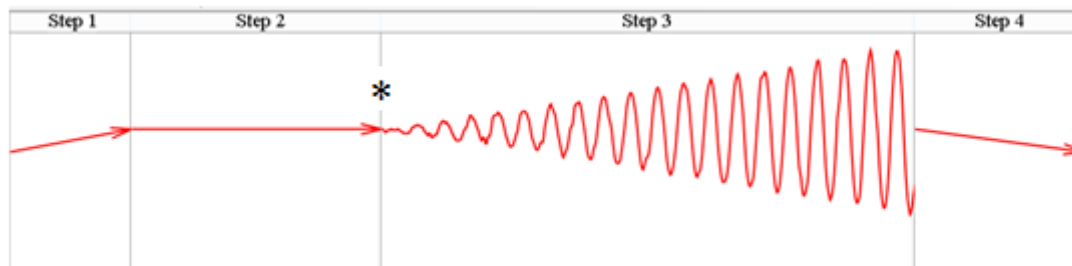


Рис. 1 – Блок нагружения. Шаг 1 – квазистатическое нагружение; шаг 2 – выдержка; шаг 3 – циклическое нагружение со ступенчато увеличивающейся амплитудой напряжения до заданного значения; шаг 4 – разгрузка

При испытаниях по программе нагружения (рис. 1) задавались средняя нагрузка f_m и амплитуда нагрузки f_a , которые на шаге 3 создавали асимметричные циклы нагрузки $f(t) = t \cdot f_a \cdot \sin(\omega t) + f_m$ и номинального напряжения $\sigma(t) = f(t)/a$. Здесь ω – круговая частота, t – время, a – площадь поперечного сечения образца. В рабочей части образца измерялись относительные деформации и температура.

Частота опроса данных составляла 100 Гц, это позволяло при циклировании образца с частотой 4 Гц получить 25 точек за цикл нагружения. Продолжительность третьего шага составляла 600 секунд, что позволяло реализовать 2400 циклов нагружения.

После проведения опытов файлы данных сохранялись в текстовом формате и использовались для последующего анализа.

Здесь и ниже на шаге 3:

$\sigma_{\max}(t), \sigma_{\min}(t)$ – экстремальные значения напряжения $\sigma(t)$;

$\sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2} = \text{const}$ – среднее напряжение в цикле, постоянное в пределах программы;

$\sigma_a(t) = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2}$ – амплитудные значения напряжений;

$\varepsilon_{x \max}, \varepsilon_{x \min}$ – экстремальные значения деформаций;

$\varepsilon_{xm} = \frac{\varepsilon_{x\max} + \varepsilon_{x\min}}{2}$ – средние полные деформации, зависящие от характеристик цикла нагружения;

$\varepsilon_{xm}^p = \varepsilon_{xm} - \varepsilon_{xm0}$, – необратимые деформации при разгрузке до $\sigma = \sigma_m$, где ε_{xm0} полная деформация, накопленная к концу второго шага; E_d^t – динамический касательный модуль упругости, определяемый экспериментально на начальном участке шага 3.

$\Delta T_{\max}, \Delta T_{\min}$ экстремальные значения изменения температуры относительно температуры теплового равновесия ТДС, $\Delta T_m = \frac{\Delta T_{\max} + \Delta T_{\min}}{2}$, $\Delta T_a = \frac{\Delta T_{\max} - \Delta T_{\min}}{2}$ – средние и амплитудные значения изменения температуры.

Термодинамика идеального стержня

Уравнения, описывающие связь характеристик состояния образца, рассматриваемого, как ТДС, можно получить по алгоритму [7]. Откуда есть возможность получить dS - изменение энтропии образца:

$$dS = \frac{mCdT}{T} + \frac{\alpha E_d^t a dl}{l_0} \quad (1),$$

где l – длина рабочей части образца; a - площадь поперечного сечения ($a = bh$), где b и h размеры прямоугольного поперечного сечения; T – температура; α – коэффициент линейного температурного расширения материала; $l_0 = l(0,0)$, $l = l(T, f)$; m – масса, C – удельная теплоемкость материала при постоянном объеме (длине).

После интегрирования (1):

$$S - S^* = \int_{T^*}^T \frac{mCdT}{T} + \int_{l^*}^l \frac{\alpha E_d^t a dl}{l_0} \quad (2).$$

Формула для изменения энтропии приобретает вид:

$$S - S^* = mC \ln \frac{T}{T^*} + \frac{\alpha E_d^t a (l^2 - (l^*)^2)}{2l_0} \quad (3),$$

где S^* – значение функции состояния и T^* , l^* – параметры состояния, обозначенного знаком (*) на рисунке 1, по отношению к которому определяется изменение энтропии в текущем процессе.

В равновесном адиабатическом процессе деформирования из уравнения (1) для малых циклических изменений температуры ΔT_a и малых амплитуд деформаций ε_{xa}^e получим:

$$\frac{\Delta T_a}{T} = -\frac{\alpha E_d^t a l}{mC} \cdot \frac{\Delta l}{l} = \frac{\alpha E_d^t}{\rho C} \cdot \varepsilon_{xa}^e = -\frac{\alpha}{\rho C} \cdot \sigma_a \quad (4).$$

Здесь $\frac{\Delta T_a}{T}$ – амплитуда относительного приращения температуры при амплитуде относительной деформации $\varepsilon_{xa}^a = \frac{\Delta l}{l}$, σ_a – амплитуда циклических напряжений, вызывающая адиабатический процесс деформирования при циклическом нагружении образца на шаге 3 программы (рисунок 1).

На рисунке 2 представлена типичная экспериментальная зависимость амплитуды температуры ΔT_a от амплитуды напряжения σ_a со средним напряжением в цикле $\sigma_m = 420$ МПа.

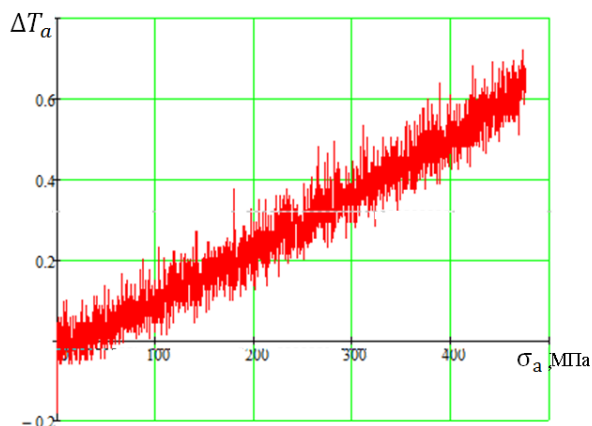


Рис. 2 – Термоупругие изменения температуры на шаге 3 в блоке нагружения

Пропорциональная зависимость ΔT_a – амплитуды температуры образца от σ_a – амплитуды напряжения ($\varepsilon_{ха}^a$ – деформации), представленная на рисунке 2, свидетельствует о постоянстве коэффициентов в соотношениях (4). В частности, о постоянстве касательного модуля и плотности материала.

Согласие экспериментальной кривой с пропорциональной зависимостью, получаемой по теоретической формуле для идеального адиабатического процесса, свидетельствует о том, что предположение об идеальности процесса в исследуемом диапазоне амплитуд напряжений – верно.

Следует обратить внимание на то, что предположение об идеальности процесса оказывается справедливым только для зависимости амплитуды температуры образца от амплитуды напряжения. Зависимость ΔT_m – изменений температуры образца от амплитуды напряжения оказывается существенно нелинейной и рассматривается ниже.

Термодинамика фазовых переходов при циклическом деформировании в области максимальных напряжений

Уравнения (2), (3) для вычисления энтропии не содержит членов, описывающих эффекты неравновесного деформирования и могут

рассматриваться как модель "идеального" материала, описывающая равновесные процессы деформирования.

Исследуемый сплав ВТ6 является двухфазным. В процессе нагружении образца могут возникнуть условия, нарушающие равновесие фаз, и условия для перехода исходной фазы в иную. Эти условия могут возникнуть при температуре меньшей температуры полиморфного превращения в условиях, когда необходимое количество теплоты ТДС можно сообщить при деформировании.

Для анализа фазовых переходов при деформировании будем применять метод термодинамических потенциалов, который основан на использовании свойств полного дифференциала.

После выполнения второго шага программы нагружения было достигнуто равновесное состояние образца (потенциал Гиббса имел локальное минимальное значение). На третьем шаге выполнялось нагружение образца увеличивающейся циклической нагрузкой при постоянном среднем напряжении. В опытах установлено, что при достижении некоторой "критической" нагрузки (напряжения) наблюдались эффекты характерные для самопроизвольного необратимого процесса: диссипативный разогрев и остаточные деформации образца [9]. Такие процессы возможны при существовании другого смежного равновесного состояния ТДС с иным фазовым составом.

Введем в рассмотрение термодинамический потенциал Гиббса $G(T,P)$. Термодинамический потенциал Гиббса, и его полный дифференциал $dG(T,P)$ зависят от переменных T и P . Учитывая, что при растяжении образца силой f давление определится, как $P = -f/a$, а объем, как $V = al$, то:

$$G(T, f) = U - ST - fl \quad (5),$$

Согласно классификации фазовых переходов по Эренфесту при фазовом переходе первого рода в равновесном процессе испытывают скачок первые частные производные в уравнении (5):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_f = -S \quad (6),$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial f}\right)_T = -l \quad (7).$$

Учитывая, что во время фазового перехода сила f и температура T постоянны, из (2) следует, что величина скачка энтропии ΔS , определяется величиной теплоты перехода, отнесенной к температуре превращения:

$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q \neq 0$, а так же $\Delta V \neq 0$ (или $\Delta l \neq 0$). Т.е. фазовый переход первого рода требует выделения или поглощения теплоты, характеризуется постоянством температуры и скачкообразным изменением энтропии и объема (или длины) стержня. При фазовом переходе первого рода $dG(T, f) = 0$.

На рисунке 3 показаны эволюции средней составляющей цикла деформаций ε_{xm}^p (красная линия), описывающая необратимое изменение длины l в (7), и средней температуры за цикл нагружения ΔT_m (синяя линия) от амплитуды напряжений на шаге 3 программы испытаний (Образец № 37).

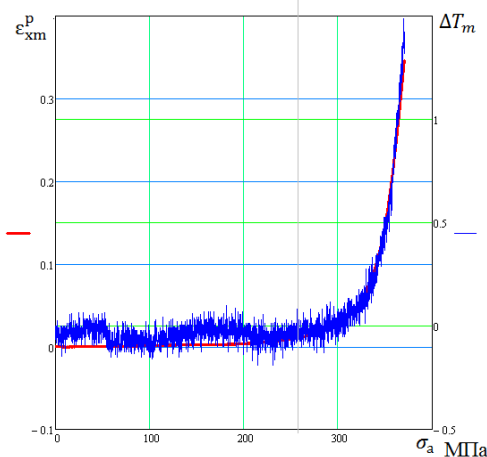


Рис. 3 – Зависимости средней составляющей цикла деформаций (красная линия) и приращений средней температуры (синяя) от амплитуды напряжений. Материал ВТ6

Судя по графику ε_{xm}^p , можно полагать, что при критической амплитуде цикла около 250 МПа скачком меняется необратимая деформация и длина рабочей части. Процесс накопления пластической деформации при циклическом нагружении в МСС называют "ратчетингом", а ε_{xm}^p деформацией "вышагивания".

По графику ΔT_m видно, что характеристика термодинамического состояния, меняется скачком при той же амплитуде напряжения, что и пластическая деформация.

Если учесть адиабатичность процесса периодического деформирования с частотой 4 Гц, то можно предположить, что скачек ΔT_m обусловлен скачком энтропии в результате высвобождения теплоты при пластическом деформировании и фазовом переходе.

Можно предположить, что скачкообразная эволюция деформации на рисунке 3 обусловлена мартенситными превращениями в сплаве при максимальных напряжениях близких к пределу текучести материала и по классификации Эренфеста определяется, как фазовый переход первого рода (6), (7).

В работах [2, 3, 4, 10] установлено, что мартенсит деформации в низколегированных сталях и титановом сплаве появляется после деформирования в области напряжений, соответствующих пластическому течению. Пластическая деформация активизирует распад метастабильных твердых растворов и вызывает превращения в метастабильных фазах.

В рамках данной работы для проверки предположения о наличии фазового перехода после циклического деформирования в области предела текучести выполнялся рентгеноструктурный анализ образцов до деформирования и после усталостного разрушения.

Таким образом, представленные выше результаты опытов и рентгеноструктурный анализ подтверждают предположение о фазовом переходе в области максимальных напряжений при деформировании с амплитудой напряжения большей, чем "критическая".

Эволюции фазовых переходов при деформировании

На рисунке 4 показаны экспериментальные зависимости средней температуры образцов ΔT и необратимых средних деформаций образца ε_{xm}^p при первом и втором нагружении образца.

Анализ графиков, представленных на рисунке 4 позволяет установить закономерность эволюции скачков ("критических" амплитуд) при усталости сплава.

При первом нагружении "критические" амплитуды напряжений, определяемые по образцу в состоянии поставки (линии 1 на рисунке 4) практически совпадают и лежат в области 360 МПа. "Критические" амплитуды изменили свою величину после второго блока нагружения (линии 2). Скачки обнаружались при амплитуде – 420 МПа (зависимость ε_{xm}^p) и - 200 МПа (зависимость ΔT_m) на рисунке 4.

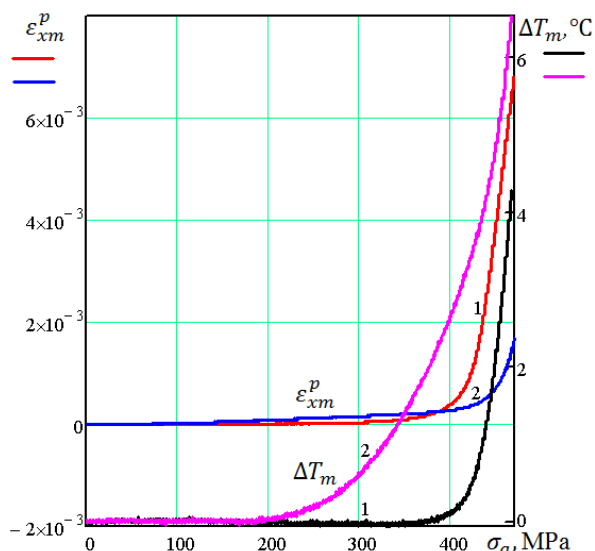


Рис. 4 – Эволюции температуры и пластической деформации от амплитуды напряжений для двух разных состояний ВТ6. 1 – состояние поставки; 2 – при нагружении вторым блоком

С увеличением числа блоков нагружения критические амплитуды напряжения продолжают эволюционировать в указанных выше направлениях вплоть до разрушения образца.

Описываемые эволюции критических напряжений известны в МСС. Увеличение максимального критического напряжения, определяемого по скачку накопления средней деформации за цикл ϵ_{xm}^p , известно, как эффект упрочнения при нагружении за предел текучести. Уменьшение критической амплитуды, определяемой по скачку приращения средней температуры за цикл ΔT_m , известно, как эффект разупрочнения материала после предварительного нагружения или, как эффект Баушингера. Оба эффекта сопровождают процесс усталостного повреждения материала.

Выводы

Таким образом, привлечение физических методов в исследовании эффектов деформирования позволяет получить дополнительную точку зрения при решении проблемы усталостного разрушения. В частности, термодинамический подход позволил высказать гипотезу о связи

критических напряжений с точками фазовых переходов материала под нагрузкой.

Если принять во внимание то, что термодинамический потенциал Гиббса, отнесенный к одному элементарному элементу структуры является химическим потенциалом материала, то важно заметить, что применяя в исследовании усталости физические методы, не стоит исключать из рассмотрения и химические методы исследования свойств образцов в процессе усталости. Здесь же отметим, что изменение химического потенциала материала после деформирования несомненно будет приводить к изменению коррозионной стойкости материала, что важно учитывать при выборе надлежащего материала и технологии его обработки.

Для описания процесса деградации материала при усталостных испытаниях нужна информация об исходном фазовом составе материала и о кинетике распада исходного фазового состава образца и кинетике формирования новых фаз.

Знание этих процессов позволит описать эволюцию материала вплоть до разрушения и глубже понять природу усталостного разрушения.

Список литературы

1. Zakharchenko K.V., Kapustin V.I., Shutov A.V. On the analysis of energy dissipation and ratcheting during cyclic deformation of the titanium alloy VT6 (Ti-6Al-4V) // Journal of Physics: Conference Series. VIII International Conference "Deformation and Fracture of Materials and Nanomaterials". 2020. Vol. 1431. P. 012025.

2. Манохин С.С., Иванов М.Б., Колобов Ю.Р. Структурные и фазовые превращения орторомбического мартенсита в $(\alpha+\beta)$ – титановом сплаве ВТ16 при деформационном и термическом воздействии // Научные ведомости. Серия Математика. Физика. 2011. Т. 106, №11. Вып. 23. С. 65–68.

3. Glage A., Weidner A., Biermann H. Effect austenite stability on the low cycle fatigue behaviour and microstructure of high alloyed metastable austenitic cast TRIP-steels // Procedia Eng. 2010. Vol. 2. P. 2085–2094.

4. Weidner A., Glage A., Biermann H. In-situ characterization of the microstructure evolution during cyclic deformation of novel cast TRIP-steel // Procedia Eng. 2010. Vol. 2. P. 1961–1971.

5. Терентьев В.Ф., Добаткин С.В., Просвирнин Д.В., Банных И.О., Рыбальченко О.В., Рааб Г.И. Усталостная прочность аустенитной стали X18H10T после равноканального углового прессования // Деформация и разрушение материалов. 2008. № 10. С. 30–38.

6. Макаров А.В., Саврай Р.А., Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Егорова Л.Ю. Структурные особенности поведения высокоуглеродистой перлитной стали при циклическом нагружении // ФММ. 2011. Т. 111. № 1. С. 97-111.

7. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика, «Наука», 1972, 400 с.

8. Перевалова О.Б., Панин А.В., Казаченок М.С., Синякова Е.А. Влияние ультразвуковой ударной обработки на структурно-фазовые превращения в титановом сплаве Ti-6Al-4V // Физическая мезомеханика. 2022. Т. 25, № 1. С. 66–77.

9. Kapustin V.I., Zakharchenko K.V. On the experimental analysis of dissipative processes under cyclic loading of metals // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 894. P. 012128.

10. Панин В.Е., Егорушкин В.Е. Деформируемое твердое тело как нелинейная иерархически организованная система // Физическая мезомеханика. 2011. Т. 14. № 3. С. 7–26.

УДК 620.178.152.34

ИЗМЕРЕНИЯ ТВЕРДОСТИ ПОКРЫТИЙ ТОЛЩИНОЙ ОТ 50 ДО 5000 НМ. ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

А.Э. Асланян¹, к.т.н.

HARDNESS MEASUREMENTS OF COATINGS WITH A THICKNESS FROM 50 TO 5000 NM. PROBLEMS AND SOLUTIONS.

A.E. Aslanyan¹, PhD

andrey_aslanyan@vniiftri.ru

¹ФГУП «ВНИИФТРИ»

¹FSUE «VNIIFTRI»

Аннотация

В изделиях современной техники используются термобарьерные, упрочняющие, антикоррозионные покрытия. Механические свойства покрытий необходимо контролировать для корректной работы изделия. Наиболее простым способом контроля механических свойств покрытий являются измерения твердости. В статье дается предложение по выбору метода контроля твердости тонких покрытий.

Ключевые слова:

покрытия, твердость, Виккерс, Кнуп, индентирование

Annotation

Thermal barrier, strengthening, anticorrosive coatings are used in the products of modern technology. The mechanical properties of the coatings must be

monitored for the correct operation of the product. The simplest way to control the mechanical properties of coatings is to measure hardness. The article gives a suggestion on the choice of a method for controlling the hardness of thin coatings.

Keywords:

coatings, hardness, Vickers, Кnoop, indentation

Реферат

В статье сравниваются методы измерения твердости тонких покрытий. В настоящее время для покрытий толщиной от 50 до 5000 нм применяются методы измерений твердости по шкалам Виккерса, Кнупа, индентирования. Критерием достоверности применения метода измерения твердости является соотношение стандартной неопределенности измерений с полученным значением твердости. Сравнение чисел твердости допустимо делать в рамках одной шкалы. Наиболее достоверным методом измерения твердости будет тот, для которого соотношение стандартной неопределенности измерений и полученного значения твердости будет меньше. Для каждого из методов измерений твердости оценена стандартная неопределенность по типу В применительно к покрытиям разной толщины. Оценка показала, что методом Виккерса можно определять твердость покрытий толщиной не менее 4 мкм, методом Кнупа – не менее 1 мкм, методом инструментального индентирования – от 50 нм до 5 мкм.

Вводная часть

Покрытия играют важную роль при разработке и производстве ответственных изделий аэрокосмической отрасли. Исследование механических свойств твердых наноструктурных покрытий представляет собой сложную задачу из-за малой толщины рассматриваемых объектов (меньше 5 мкм) и их повышенной твердости. Методами, применяемыми для измерений твердости покрытий, являются метод Виккерса, метод Кнупа,

метод инструментального индентирования (шкалы индентирования). Средства измерений твердости по шкалам Виккерса и шкалам индентирования прослеживаются к Государственному первичному специальному эталону твердости металлов по шкалам Виккерса (ГЭТ 31-2010) [1] и Государственному первичному эталону твердости по шкалам Мартенса и шкалам индентирования (ГЭТ 211-2014) [2]. В настоящее время во ФГУП «ВНИИФТРИ» ведутся работы по совершенствованию ГЭТ 31-2010 с целью обеспечения единства измерений твердости по шкалам Кнупа.

Данные о методике исследования

Числа твердости вычисляются как функция, зависящая от разных влияющих факторов x_i :

$$H = f(x_1, x_2, \dots, x_i) \quad (1)$$

Стандартные неопределенности измерений твердости оцениваются по типу А и по типу В. Стандартная неопределенность измерений по типу А получается из экспериментальных данных и характеризуется средним квадратическим отклонением среднего значения. Стандартная неопределенность измерений, оцениваемая по типу В, включает в себя стандартные неопределенности измерений каждого влияющего на значение твердости фактора и связана с методом измерения.

Коэффициент чувствительности влияющего фактора, определяется дифференцированием уравнения (1) по влияющей переменной.

$$C_{x_i} = \frac{\partial H}{\partial x_i} \quad (2)$$

где x_i – один из влияющих факторов, указанных в формуле (1).

Составляющая стандартной неопределенности измерений по типу В оценивается по формуле

$$u_{B_{x_i}} = C_{x_i} u_{x_i} \quad (3)$$

где u_{x_i} – стандартная неопределенность измерений по типу В влияющего фактора.

Стандартная неопределенность измерений твердости, оцениваемая по типу В, вычисляется по формуле:

$$u_B = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{B_{x_i}}^2} \quad (4)$$

Числа твердости по шкалам Виккерса определяются формулой:

$$HV = 0,102 \frac{2F \sin(\alpha/2)}{d^2} \quad (5)$$

где F – сила, прикладываемая к наконечнику в Н, α – угол между противоположными гранями наконечника Виккерса.

Числа твердости по шкалам Кнупа определяются формулой:

$$HK = 0,102 \frac{2Ft \tan(\alpha/2)}{d^2 \tan(\beta/2)} \quad (6)$$

где F – сила, приложенная к наконечнику в Н, α – угол между противоположными ребрами, лежащими в одной плоскости с длиной диагональю ромбического основания наконечника в градусах, β – угол между противоположными ребрами, лежащими в одной плоскости с короткой диагональю ромбического основания наконечника в градусах, d – длина длиной диагонали отпечатка в мм.

Числа твердости по шкалам индентирования определяются формулой:

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_P(h_c)} \quad (7)$$

где F_{max} – максимальная сила, прикладываемая к наконечнику, $A_P(h_c)$ – площадь поперечного сечения контактирующей части наконечника, h_c – глубина контакта наконечника с образцом.

Глубина контакта h_c наконечника с образцом вычисляется по следующей формуле:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \cdot F_{max} \cdot \left(\left(\frac{dF}{dh} \right)_{h=h_{max}} \right)^{-1}$$

где ε – коэффициент, связанный с геометрической формой наконечника. Для трехгранной пирамиды Берковича и для пирамиды Виккерса этот коэффициент равен 0,75.

Величина $\frac{dF}{dh}$ при максимальной глубине внедрения наконечника определяется из наклона графика зависимости силы, прикладываемой к наконечнику от глубины вдавливания.

При измерениях твердости покрытий важную роль играет его толщина, так как подложка влияет на твердость покрытия. Если толщина покрытия неизвестна, то проводится ряд измерений твердости с монотонно уменьшающейся силой, приложенной к наконечнику. Когда значения твердости при разных усилиях будут близки друг к другу, это будет означать, что измерения твердости проводятся при такой глубине внедрения наконечника, при которой значения твердости подложки не влияют на значения твердости покрытия.

Сравнение методов измерения твердости покрытий.

В [3] рекомендуется применять метод Виккерса для измерения твердости покрытий, уменьшая прикладываемую силу, пока не будут получаться близкие друг к другу результаты измерений. В стандарте сказано, что это означает, что подложка не влияет на результат измерения твердости покрытия. Исходя из уравнения (5) погрешность измерений твердости по шкалам Виккерса будет зависеть от измерений длины диагоналей восстановленного отпечатка и от геометрических параметров наконечника, так как современные твердомеры позволяют задать прикладываемую силу со стандартной неопределенностью по типу В меньше 0,2 %. Даже если использовать наконечник Виккерса с углом между противоположащими гранями, близким к идеальным 136° то на стандартную неопределенность измерений окажет влияние перемычка между гранями наконечника. Длина перемычки не входит в уравнение (5), поэтому ее влияние на точность

измерений можно оценить только экспериментально для каждой отдельной пары твердомер – наконечник. Согласно [4] длина перемишки наконечников для измерений твердости в микродиапазоне не может превышать 0,5 мкм. Для того, чтобы длиной перемишки можно было пренебречь. Длина диагонали восстановленного отпечатка должна быть больше 5 мкм, что приблизительно соответствует глубине внедрения наконечника 0,6–1 мкм [5]. Подложка не оказывает влияние на твердость покрытия при глубине внедрения наконечника на 0,1 от толщины покрытия [6]. Исходя из этого положения, длина перемишки наконечника Виккерса не будет влиять на стандартную неопределенность измерений твердости покрытий при их толщине больше 6 мкм. Еще одним фактором, ограничивающим применение метода Виккерса для измерения твердости покрытий, является физическое разрешение объектива. Оно определяется по формуле:

$$\sigma_{\phi} = \frac{\lambda}{2N_0}$$

где λ – длина волны света проходящего через объектив, N_0 – числовая апертура объектива. Наименьшая длина видимого света составляет 0,39 мкм, наибольшая числовая апертура объектива, используемая в твердомерах, составляет 0,99. Следовательно, наименьшее возможное физическое разрешение объектива составит 0,197 мкм. Составляющая стандартной неопределенности измерений длины диагонали, оцененной по типу В, связанная с разрешением объектива определяется по формуле:

$$u_p = \frac{\sigma_{\phi}}{2\sqrt{3}}$$

Минимальная составляющая стандартной неопределенности измерений длины диагонали равняется 0,057 мкм.

Основываясь на формулах (2) и (3), оценивается составляющая стандартной неопределенности измерений твердости по шкалам Виккерса по типу В вызванная разрешением объектива:

$$u_{B\sigma\phi} = HV \frac{2u_p}{d}$$

В таблице 1 приведены значения стандартной неопределенности измерений твердости, оцененной по типу В, для разных уровней твердости покрытий.

Таблица 1

Оценка стандартной неопределенности измерений твердости покрытий методом Виккерса

Сила, прикладываемая к наконечнику, Н	Длина диагонали, мкм	Глубина внедрения наконечника, мкм	Толщина измеряемого покрытия, не менее, мкм	Твердость покрытия HV	Стандартная неопределенность по типу В HV
0,4904	5	0,7	7	3709	758
	7	1	10	1892	276
	10	1,4	14	927	95
0,2452	3	0,4	4	5153	1754
	3,5	0,5	5	3786	1105
	5	0,7	7	1855	379
0,0981	2	0,3	3	4639	1010
	3	0,4	4	2062	299
	3,5	0,5	5	1515	189
0,049	2	0,3	3	2318	1184
	3	0,4	4	1030	351
	3,5	0,5	5	757	221

Из таблицы 1 видно, что при измерениях тонких покрытий методом Виккерса стандартная неопределенность измерений твердости по типу В составляет существенную часть от результатов измерений. С уменьшением толщины покрытий стандартная неопределенность измерений увеличивается. Для измерений с длинами диагоналей, меньшими 2 мкм стандартную неопределенность по типу В невозможно оценить, так как размер диагонали отпечатка становится сопоставим с размером перемычки между гранями наконечника Виккерса. Таким образом, при условии использования наконечника Виккерса с перемычкой не более 0,2 мкм можно измерить твердость покрытий толщиной от 3 мкм и более. При этом для покрытий, толщиной от 3 мкм до 5 мкм стандартная неопределенность измерений будет высокой по сравнению с полученным значением твердости.

Метод измерений твердости по шкалам Кнупа отличается от метода Виккерса формой наконечника. В методе Кнупа используется четырехгранная пирамида с ромбическим основанием. Одна из диагоналей ромба намного длиннее другой, что дает преимущество в возможности измерения более тонких покрытий, чем в методе Виккерса. За счет более тупого угла между гранями у наконечника Кнупа, чем у наконечника Виккерса, достигается меньшая глубина внедрения наконечника в образец при одном и том же размере диагонали отпечатка. При этом ограничения на применение метода остаются теми же: величина перемычки между гранями наконечника и физическое разрешение объектива. В таблице 2 приведены значения стандартной неопределенности измерений твердости, оцененной по типу В, для разных уровней твердости покрытий.

Из таблицы 2 следует, что методом Кнупа можно получать достоверные результаты измерений твердости покрытий толщиной от 1 до 5 мкм. При уменьшении толщины покрытия возрастает стандартная неопределенность измерений, оцененная по типу В. Для измерений твердости покрытий толщиной от 1 до 2 мкм длина перемычки у наконечника Кнупа должна быть меньше 0,2 мкм.

Таблица 2

Оценка стандартной неопределенности измерений твердости покрытий методом Кнупа

Сила, прикладываемая к наконечнику, Н	Длина диагонали, мкм	Глубина внедрения наконечника, мкм	Толщина измеряемого покрытия, не менее, мкм	Твердость покрытия НК	Стандартная неопределенность по типу В НК
0,4904	3	0,1	1	8062	3009
	6	0,2	2	2015	4069
	10	0,3	3	726	138
	15	0,5	5	322	56
0,2452	3	0,1	1	4031	1505
	6	0,2	2	1008	235
	10	0,3	3	362	69
	15	0,5	5	161	28
0,0981	2	0,07	0,7	3628	665
	3	0,1	1	1612	276
	6	0,2	2	403	66
	10	0,3	3	145	24
0,049	2	0,07	0,7	1814	962
	3	0,1	1	806	301
	6	0,2	2	202	47
	10	0,3	3	73	14
	15	0,5	5	32	6

Для того, чтобы уйти от ограничений при измерении твердости покрытий толщиной от 50 нм до 5000 нм, вызванных геометрическими параметрами наконечника и физическим разрешением объектива, используется метод инструментального индентирования. Развитие измерительной аппаратуры в данной области привело к созданию твердомеров, позволяющих осуществлять точные измерения с разрешением по глубине 0,1 нм и по силе 1 мкН. Из графика зависимости силы вдавливания наконечника от его перемещения определяется твердость индентирования и модуль упругости индентирования [7]. Причем, в изотропных веществах значения модуля упругости индентирования и модуля Юнга совпадают, а в неоднородных различаются. В качестве наконечника используется трехгранная пирамида Берковича. Использование такого наконечника в инструментальном индентировании связано с тем, что у наконечника Берковича отсутствует перемычка, и таким образом нет ограничений на размеры отпечатка. Для измерений твердости покрытий методом инструментального индентирования используется шкала индентирования. При измерениях твердости по этой шкале можно выделить

следующие источники стандартной неопределенности измерений: отклонение прикладываемой к наконечнику силы от номинальной, стандартная неопределенность измерений глубины внедрения наконечника, стандартная неопределенность измерения точки касания наконечника поверхности образца, стандартная неопределенность измерения теплового дрейфа, стандартная неопределенность измерения площади поперечного сечения наконечника.

В таблице 3 представлены оценки стандартной неопределенности измерений твердости покрытий по типу В.

Таблица 3

Оценка стандартной неопределенности измерений твердости покрытий методом инструментального индентирования

Сила, прикладываемая к наконечнику, Н	Глубина внедрения наконечника, мкм	Толщина измеряемого покрытия, не менее, мкм	Твердость покрытия Н _{ГТ}	Стандартная неопределенность по типу В Н _{ГТ}
0,049	0,311	3	29,4	1,7
	0,501	5	12,3	0,7
0,01	0,112	1	29,8	1,7
	0,27	3	9,2	0,5
0,005	0,083	0,8	28	1,6
	0,185	2	9,5	0,6
0,001	0,005	0,05	32	2,4
	0,491	5	0,19	0,01

Из таблицы 3 следует, что твердость покрытий толщиной от 50 нм до 5000 нм может быть измерена по шкале индентирования. Полученные оценки стандартной неопределенности по типу В показывают, что результаты измерений методом инструментального индентирования – достоверны.

Выводы и рекомендации

Исходя из сопоставления полученных результатов измерений твердости и оцененных стандартных неопределенностей измерений при разных прикладываемых усилиях, можно сделать вывод о достоверности

применения методов измерения твердости покрытий для разных толщин. Методом Виккерса получаются достоверные результаты измерений твердости при толщине покрытий не меньше 4 мкм. Для метода Кнупа достоверные результаты измерений твердости покрытий возможны при их толщинах не меньше 1 мкм. При этом длина перемычки наконечников Виккерса и Кнупа не должна превышать 0,2 мкм. Методы инструментального индентирования позволяют достоверно измерять твердость покрытий в диапазоне толщин от 50 до 5000 мкм. Таким образом, для улучшения контроля качества тонких покрытий предлагается использовать твердомеры, реализующие метод инструментального индентирования и методики определения твердости покрытий по шкале индентирования.

Список литературы

1. Асланян Э.Г., Пивоваров В.А., Асланян А.Э., Гаврилкин С.М., Шлегель В.Р. Государственный первичный специальный эталон твердости металлов по шкалам Виккерса. – Измерительная техника. 2012. № 5. С. 3–7.
2. Асланян А.Э., Асланян Э.Г., Гаврилкин С.М., Дойников А.С., Темницкий И.Н., Щипунов А.Н. – Государственный первичный эталон твердости по шкалам Мартенса и шкалам индентирования ГЭТ 211 – 2014. Измерительная техника. 2016. № 6. С. 3–6.
3. ГОСТ 9450-76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.
4. ГОСТ Р 8.695–2009 ГСИ. Металлы и сплавы. Измерения твердости по Виккерсу. Часть 2. Поверка и калибровка твердомеров.
5. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. Москва: Наука. 1976. 230 с.
6. Наноструктурные покрытия / под редакцией А. Кавалейро, Д. де Хоссона. – Москва: Техносфера, 2011. 752 с.
7. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. Москва: Машиностроение, 2009. 312 с.

УДК 691.175.2

ЦИФРОВОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ТЕРМИЧЕСКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

В.А. Селезнев¹; Н.А. Чуков¹, к.т.н.; К.С. Дорофеев¹

V.A. Seleznev¹; N.A. Chukov¹; K.S. Dorofeev¹

vseleznev@emtc.ru; nchukov@emtc.ru, kdorofeev@emtc.ru

¹ *ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»*

Аннотация

Описана необходимость в полимерных композиционных материалов с положительным термическим коэффициентом электрического сопротивления. Представлена цифровая технология проектирования таких материалов. Рассмотрены задачи подсистем и их основные функции. Обоснована важность использования цифровой технологии для конструирования новых полимерных материалов, используемых в качестве матриц саморегулируемых греющих кабелей.

Ключевые слова:

электропроводящий композиционный материал, саморегулирующийся греющий кабель, цифровая технология, полимерный композиционный материал

Annotation

The need for polymer composite materials with a positive thermal coefficient of electrical resistance is described. A digital technology for designing

such materials is presented. The tasks of subsystems and their main functions are considered. The importance of using digital technology for the design of new polymeric materials used as matrices for self-regulating heating cables is substantiated.

Keywords:

electrically conductive composite material, self-regulating heating cable, digital technology, polymer composite material

Реферат

Кратко рассмотрен опыт применения полимерных композиционных материалов с положительным термическим коэффициентом электрического сопротивления в системах прямого электрического обогрева в качестве матриц саморегулируемых греющих кабелей. Представлена цифровая система проектирования таких материалов, состоящая из следующих подсистем: прогнозирование электропроводящих свойств матрицы, прогнозирование деформационно-прочностных свойств матрицы, математическое моделирование взаимосвязи «состав–технология–свойства», многофакторное моделирование структуры, 3D-моделирование композиционной полупроводниковой матрицы, формирование базы данных. Описан функционал каждой подсистемы и их необходимость при проектировании полимерных композиционных материалов с положительным термическим коэффициентом электрического сопротивления. Обоснована важность использования цифровой технологии для конструирования новых полимерных материалов, используемых в качестве матриц саморегулируемых греющих кабелей.

Одной из актуальных проблем современности является эффективное использование энергетических ресурсов. Одним из методов решения этой проблемы является создание систем обогрева на основе

саморегулирующихся греющих кабелей. Они широко применяются в антиобледенительных комплексах, при обогреве промышленного оборудования, обогреве нефте- и газопроводах, системах теплых полов и т.д [1]. Главным компонентом саморегулирующихся греющих кабелей является их полупроводниковая матрица, способная изменять свою электрическую проводимость в зависимости от температуры окружающей среды. Эти матрицы представляют собой композиционные материалы с положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления. Положительный температурный коэффициент электрического сопротивления достигается как за счет точного подбора состава композита (необходим перколяционный характер зависимостей электрических характеристик [2]), так и особенностей технологического процесса получения матрицы саморегулируемого греющего кабеля (для стабилизации характеристик и увеличения срока службы часто используется химическое или радиационное сшивание полимерной матрицы [3]). Сложность получения подходящих композиционных материалов отражена в малом количестве производителей саморегулирующихся кабелей: RAYCHEM (США), HEATTRACE (Великобритания), ISOPAD (Германия), THERMON (США) [4].

Необходимость расширения ассортимента и импортозамещения матриц саморегулируемых греющих кабелей обуславливает развитие цифровых технологий по проектированию полупроводниковых композиционных материалов. В МГТУ им. Н.Э. Баумана разработан информационно-вычислительный комплекс, позволяющий осуществить комплексное решение проблем, связанных с моделированием структуры и проектированием свойств полупроводниковых матриц. Основной целью создания этого комплекса являлось проектирование электропроводящих композиционных материалов, пригодных для использования в качестве матриц саморегулирующихся греющих кабелей, определение параметров их

переработки, определение важнейших эксплуатационных характеристик обогревающих кабелей из спроектированных материалов.

Применение информационно-вычислительного комплекса позволит разработать новые саморегулируемые кабели с заданными характеристиками, снизить время таких разработок и срок их внедрения в производство.

Данный программный комплекс состоит из отдельных подсистем, имеющих возможность автономной работы, и предоставляет возможность проектирования электропроводящего композиционного материала, технологии его получения и переработки и предсказывать эксплуатационные характеристики матрицы саморегулирующегося греющегося кабеля на основе этого композита. Цифровая технология состоит из следующих подсистем имеющих возможность автономной работы:

- прогнозирование электропроводящих свойств матрицы;
- прогнозирование деформационно-прочностных свойств матрицы;
- математическое моделирование взаимосвязи «состав–технология–свойства»;
- многофакторное моделирование структуры;
- 3D-моделирование композиционной полупроводниковой матрицы;
- Формирование базы данных.

Подсистема «Прогнозирование электропроводящих свойств матрицы» [5] позволяет осуществлять подбор состава компонентов и их количественного соотношения для прогнозирования электропроводящих свойств. Для получения свойств саморегуляции (изменения электрического сопротивления и мощности) полупроводящая полимерная матрица должна иметь положительный температурный коэффициент электрического сопротивления. На практике этого добиваются за счет введения в полимерную матрицу токопроводящих углеродных наполнителей. Этот этап разработки рецептуры полупроводящих матриц позволяет оценить

электропроводящую способность будущего изделия при количественном варьировании компонентов.

Подсистема «Прогнозирование деформационно-прочностных свойств матрицы» [6] осуществляет прогнозирование деформационно-прочностных свойств полупроводниковой матрицы при изменении количественного соотношения входящих в нее компонентов. Повышенное содержание электропроводящей добавки в структуре матрицы приводит к снижению ее деформационно-прочностных свойств и уменьшению технологичности материала. Таким образом, определив на первом этапе разработки рецептуры электропроводные свойства матрицы, на следующем необходимо оценить деформационно-прочностные свойства получаемого материала.

Подсистема «Математическое моделирование взаимосвязи «состав–технология–свойства» [7] осуществляет моделирование ряда параметров технологии получения полупроводящей матрицы по результатам проведенных ранее этапов моделирования. При производстве полупроводящих матриц важное значение имеет способ совмещения электропроводящих наполнителей. Для этого на различных этапах технологического процесса получения полимерной матрицы (дозировка электропроводящего наполнителя в экструдруемый полимерный материал, подача сырья, пластикация) необходимо предусмотреть разработку технических решений, позволяющих предотвратить повреждение высокоструктурированного состояния углеродных модификаторов, обеспечив при этом однородное перемешивание и распределение высокоструктурированной добавки в расплаве полимера без разрушения образующихся цепочечных структур и минимизацию критически формирующихся спекшихся частиц.

Подсистема «Многофакторное моделирование структуры» [8] решает задачу модификации рецептуры и технологии изготовления матрицы саморегулирующего греющего кабеля для получения оптимальных

эксплуатационных параметров. Решаются проблемы снижения деформационно-прочностных свойств и уменьшения технологичности материала. Оценивается целесообразность постобработки матриц саморегулирующих кабелей, выбирается ее вид и технологические параметры.

Подсистема «3D-моделирование композиционной полупроводниковой матрицы» необходима для создания виртуальных 3D-моделей структуры получаемой композиционной полупроводниковой матрицы. Данный модуль необходим для визуализации статистического расчета распределения электропроводящего наполнителя в диэлектрической матрице, наглядного изображения распределения токопроводящих дорожек в композиционном материале в зависимости от свойств полимерной матрицы.

Подсистема «Формирование базы данных» включает в себя данные компонентов и получаемых на их основе составах полупроводниковых матриц, включающую информацию о компонентном составе, качественных характеристиках составных элементов, расчетных свойствах разработанных материалов, а также данные об опытно-экспериментальном подтверждении показателей и характеристик изделий, разработанных с применением цифровой системы компьютерного моделирования. В данной подсистеме используется автоматический парсинг данных и формирование датасетов, что позволяет обратиться по указанному пути к директории с общим доступом, просканировать её на предмет наличия данных табличной и выполнить загрузку в память для дальнейшей обработки. Из полученных данных формируется датасет, как структурированных, так и неструктурированных данных [9], использующийся как исходные данные для других подсистем цифровой технологии.

В 2022 году будет запущена опытная версия цифровой технологии, работоспособность которой будет подтверждена и верифицирована на основе сопоставления прогнозных и реальных (определенных в результате

испытаний) значений характеристик опытных и промышленных образцов производимых полупроводниковых материалов. Данная работа проводится совместно с предприятиями кабельной промышленности, проявляющих высокую заинтересованность в результатах данного проекта.

Реализация цифровой технологии проектировании матриц саморегулирующих греющих кабелей и электропроводящих композиционных материалов для них соответствует стратегическим направлениям развития полимерных композиционных материалов на период до 2030 года [10–12]. Кроме того, описанная цифровая технология позволяет организовать производство импортозамещающих электропроводящих композиционных материалов для низко- и среднетемпературных саморегулирующихся кабелей.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Фонда поддержки проектов Национальной технологической инициативы в рамках реализации программы создания и развития центра НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» проекта Цифровая технология автоматизированного подбора состава и прогнозирования свойств полупроводящих матриц, обеспечивающих возможность саморегуляции электросопротивления, для систем обогрева различного назначения шифр «Греющий кабель» в соответствии с договором № 19/1251/2021

Список литературы

1. Нахабин А.В. Исследование опыта зарубежных стран в вопросах сбережения энергоресурсов и модернизации ЖКХ с помощью внедрения инноваций //Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2014. №. 2-1.

2. Липатов Ю.С., Мамуня Е.П., Гладырева Н.А., Лебедев Е.В. Влияние распределения сажи на электропроводность смесей полимеров // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1483–1489.

3. Markov A.V., Sorokina E. A. Effect of silane-crosslinking on electrical properties and heat resistance of carbon black-filled polyethylene composites //Plasticheskie massy. 2013. Т. 10. С. 21–24.

4. Спарбер - Система антиобледенения. Крыша без сосулек // Кабельные системы обогрева [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.mukhin.ru/stroysovet/kco/03.html> .

5. Нелюб В.А., Бородулин А.С., Селезнев В.А., Чуков Н.А., Стремяков А.В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Программный модуль прогнозирования электропроводящих свойств полупроводящих полимерных композиционных материалов, обладающих положительным эффектом сопротивления» RU 2021681492

6. Нелюб В.А., Бородулин А.С., Селезнев В.А., Чуков Н.А., Стремяков А.В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Программный модуль определения деформационно-прочностных свойств полупроводящих полимерных композиционных материалов, обладающих положительным эффектом сопротивления» RU 2021681758

7. Нелюб В.А., Бородулин А.С., Селезнев В.А., Чуков Н.А., Стремяков А.В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Программный модуль прогнозирования эксплуатационных характеристик полупроводящих полимерных композиционных матриц в зависимости от применяемых материалов и технологий их изготовления» RU 2021681545

8. Нелюб В.А., Бородулин А.С., Селезнев В.А., Чуков Н.А., Стремяков А.В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Программный модуль моделирования эксплуатационных характеристик полупроводящих полимерных композиционных матриц в зависимости от технологий их изготовления и постобработки» RU 2021681493

9. Нелюб В.А., Бородулин А.С., Селезнев В.А., Чуков Н.А., Стремяков А.В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Модуль автоматического парсинга данных и формирования датасетов» Нелюб В.А, Бородулин А.С, Гантимуров А.П., Соколов Г.В., Калинин А.Н, RU 2022610174.

10. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. Т. 5. С. 24–30.

11. Гращенко Д. В., Чурсова Л. В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №. S. С. 231–242.

12. Постановление Правительства РФ от 18 апреля 2016 года N 317 О реализации Национальной технологической инициативы// <https://docs.cntd.ru/document/420349846>.

УДК 621.981

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗАГОТОВОК ШПАНГОУТОВ ДЛЯ ПАНЕЛЕЙ ФЮЗЕЛЯЖА САМОЛЕТОВ

В.А. Марковцев¹; В.В. Марковцева¹;

А.С. Баранов¹; М.В. Илюшкин¹

V.A. Markovtsev¹, V.V. Markovtseva¹,

A.S. Baranov¹, M.V. Ilyushkin¹

valeria2505@yandex.ru, fzbm@mail.ru, Info@ulniat.ru

*¹АО «Ульяновский научно-исследовательский институт авиационной
технологии и организации производства»*

Аннотация

Разработка технологий и конструкций современных летательных аппаратов основана на принципах повышения несущей способности и весовой отдачи каркаса фюзеляжа, его прочности, коррозионной стойкости, снижения общей массы самолета при минимальных финансовых затратах на всех этапах работы. Широкое освоение отечественной и зарубежной металлургической промышленностью выпуска листовых и рулонных материалов с различными видами коррозионностойких, технологических и декоративных покрытий требует создания эффективных технологий их переработки в детали. Особенно остро данная проблема возникает в авиационной отрасли, где элементы несущей конструкции летательного аппарата должны обладать высокими эксплуатационными характеристиками. Необходимо создание специализированных технологий и оборудования, позволяющих получить высокопрочный ресурсный каркас, при этом важным

является обеспечение конкурентоспособности летательного аппарата, повышение качества изделия при снижении трудоемкости изготовления деталей и сборки конструкций.

Ключевые слова:

гнутые профили, алюминиевые сплавы, шпангоут, плакирующий слой, фюзеляж

Abstract

The development of modern aircraft technologies and designs is based on the principles of increasing the bearing capacity and weight return of the fuselage frame, its strength, corrosion resistance, reducing the total weight of the aircraft with minimal financial costs at all stages of operation. The widespread development by the domestic and foreign metallurgical industry of sheet and roll materials with various types of corrosion-resistant, technological and decorative coatings production requires the creation of effective technologies for their processing into parts. This problem is particularly acute in the aviation industry, where the aircraft supporting structure elements must have high performance characteristics. It is necessary to create specialized technologies and equipment that allow to obtain a significant economic effect, while it is important to have significant production flexibility, improve product quality while reducing the complexity of manufacturing and assembling structures made of corrosion-resistant alloys for aviation purposes.

Keywords:

bent profiles, aluminum alloys, frame, cladding layer, fuselage

Реферат

Возрастающая потребность в гнутых профилях с покрытием связана с расширением применения в авиационной промышленности высокоресурсных коррозионностойких конструкций, получаемых из листовых плакированных

заготовок алюминиевых сплавов. Актуальной является задача получения таких элементов каркаса ЛА, как стрингеры и шпангоуты из сплавов В95, 1469, 1163 и др. Однако до настоящего момента отсутствует единая технология производства деталей каркаса.

В данной работе представлен результат сравнительного анализа изготовления сегментов шпангоута из прессованных полуфабрикатов (фрезерование из плиты) и из листовых заготовок (гибка в роликах). Анализ показал, что коэффициент использования металла при получении деталей на станках с ЧПУ из плиты и гибкой в роликах составляет (0,2–1)% и (85–90)% соответственно. Детали, изготовленные по технологии, разработанной АО "Ульяновский НИАТ» успешно внедрены в конструкции самолетов МС-21, ИЛ-112В, Бе-200 и др.

До настоящего момента актуальной является задача получения таких элементов каркаса ЛА, как стрингеры и шпангоуты (рисунок 1, таблица 1) из листовых заготовок современных высокопрочных алюминиевых сплавов (В95, 1420, 1163 и др.) Однако отсутствует единая технология производства деталей каркаса фюзеляжа и их получение осуществляется различными способами. В этой связи проводятся комплексные исследования получаемых изделий, создается отраслевая нормативная документация, регламентирующая режимы и схемы деформирования указанных видов материалов.

Одним из таких технологических маршрутов производства шпангоутов, в том числе имеющих заданную продольную кривизну, является метод стесненного изгиба и разработанный на его основе метод направленной потери устойчивости элементов заготовки, в роликовых калибрах профилегибочных станов [1]. Стесненный изгиб как технологическая операция характеризуется тем, что в процессе гибки к листовой заготовке прикладывают дополнительные усилия сжатия в

тангенциальном и радиальном направлениях. Создание дополнительных сжимающих усилий производится за счет избыточной ширины заготовки в процессе профилирования при осадке криволинейных элементов в закрытом рабочем калибре.

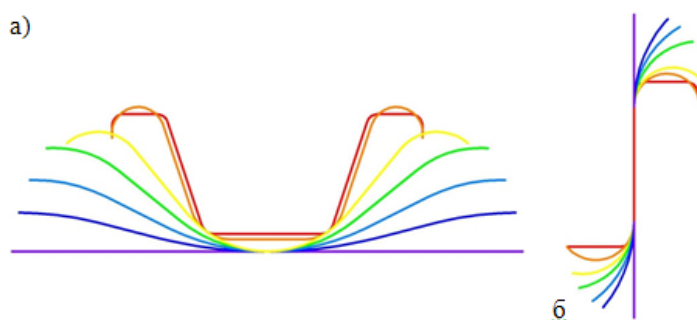
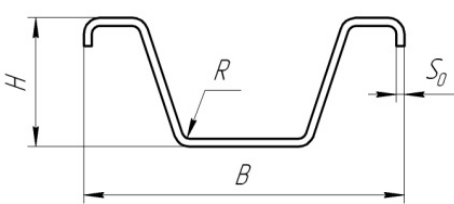
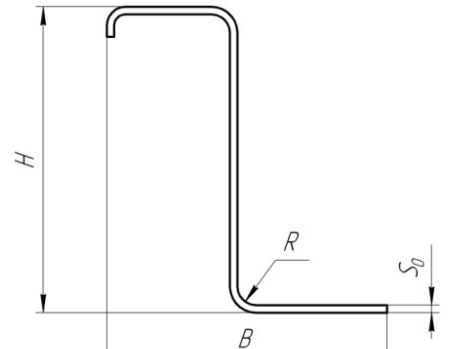


Рис. 1 – Эскизы переходов формообразования профилей:
а) корытного; б) Z-образного

Таблица 1

Конфигурация шпангоутов из гнутых профилей

Тип профиля	Геометрия сечения	Размеры, мм			
		B	H	S ₀	R
Корытный, в том числе с отбортовками		30-94	8-50	0,6-2	1,2-6
Z-образный, в том числе с отбортовками		16-90	13-65	0,6-2	1,2-5

Изготовление профилей из материалов 1163 и В95 возможно одним из технологических маршрутов (предпочтительнее применять маршрут 1) в исходном состоянии "М" (отожженное). В отдельных случаях по маршруту 2

допускается применение исходного состояния "Т" для сплавов типа 1163; "Т1", "Т2" -для сплавов типа В95. В таблице 2 представлены технологические маршруты изготовления заготовок шпангоутов.

Таблица 2

Технологические маршруты изготовления заготовок шпангоутов

Операции	
Маршрут 1	Маршрут 2
Входной контроль	Входной контроль
Раскрой материала	Раскрой материала
Подготовка заготовки	Подготовка заготовки
Формообразование профиля	Закалка заготовки
Закалка профиля	Формообразование профиля в свежезакаленном состоянии
Правка профиля растяжением в свежезакаленном состоянии	Правка профиля растяжением в свежезакаленном состоянии
Старение естественное (Т) – для 1163, старение искусственное (Т2) – для В95	Старение естественное (Т) – для 1163, старение искусственное (Т2) – для В95
Контроль свойств и структуры профилей	Контроль свойств и структуры профилей

В процессе формообразования профиля в состоянии пластического шарнира заготовкам шпангоута возможно придание продольной кривизны. Схема процесса продольной гибки показана на рисунке 2. Параметрами настройки в рассматриваемом способе формообразования является расстояние L_P между опорным и нажимающим роликами, перемещение H_P нажимного ролика [2]. Согласно схеме имеем:

$$H_P = y_P + \left(\frac{D_0}{2} + h_c \right) (1 - \sin \delta_P) \quad (1)$$

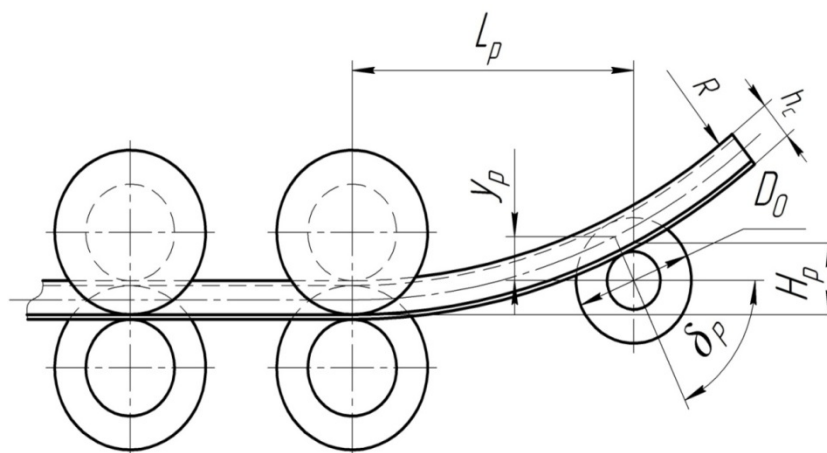


Рис. 2 – Схема процесса продольной гибки

Для оценки технологической возможности изготовления исследуемых профилей, было проведено моделирование процесса. Одной из целей моделирования был подбор таких технологических режимов формообразования при котором достигалось допустимое значение пластической деформации элементов профиля. Моделирование в программе LS-Dyna позволило с большой точностью определить необходимые параметры для разработки оптимальной технологии, путем определения напряженно-деформированного состояния в любой точке профиля в любой момент времени формообразования. В LS-Dyna были также определены и энергосиловые параметры процесса с целью оптимального подбора оборудования, оценки нагрузки на роликовую оснастку и обеспечения заданного режима профилирования. Так, в результате моделирования получены необходимые данные: значения деформаций и напряжений возникающих в каждой клетке станка ГПС в отдельных частях профиля при формообразовании типовых авиационных профильных деталей (рисунок 3). Данные результаты были использованы для разработки оборудования и техпроцессов изготовления профилей в АО «Ульяновский НИАТ» и современной отраслевой документации.

На основе предварительных расчетов [3], в качестве основной схемы, принято формообразование Z-образного профиля в 6 переходах, то есть клетях гибочно-прокатного станка ГПС-350М6 (рисунок 3).

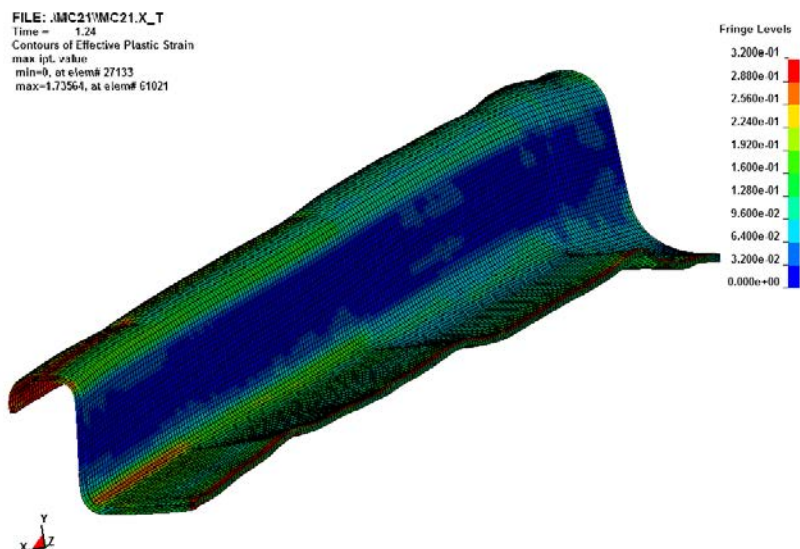


Рис. 3 – Расчетное распределение деформации в процессе формообразования Z-образного гнутого профиля из листовой заготовки

Коллективом АО «Ульяновский НИАТ» разработана технология осуществления продольной гибки, совмещенной с формообразованием профиля, реализующаяся путем создания при формообразовании стесненным изгибом состояния пластического шарнира в очаге ГПС. Реализация совмещения этих двух операций при формообразовании профиля создает условия для интенсификации процесса продольной гибки и ее осуществления за один проход через гибочный модуль.

Так же подобные тонкостенные заготовки шпангоутов изготавливают с помощью механической обработки на станках с ЧПУ из цельной заготовки (плиты) с различными габаритами и толщинами или из прессованных профилей простой геометрической формы с заранее заданной кривизной (рисунок 4).

Немецкая компания Premium Aerotec участвует в производстве панелей фюзеляжа, напольных конструкций, элементов крыла самолетов семейства

Airbus A320, A330 и A350. Для производства заготовок шпангоутов с заданной продольной кривизной компания Premium Aerotec использует листовую материал из высокопрочных алюминиевых сплавов. Процесс изготовления заготовок шпангоутов полностью автоматизирован и непрерывен.

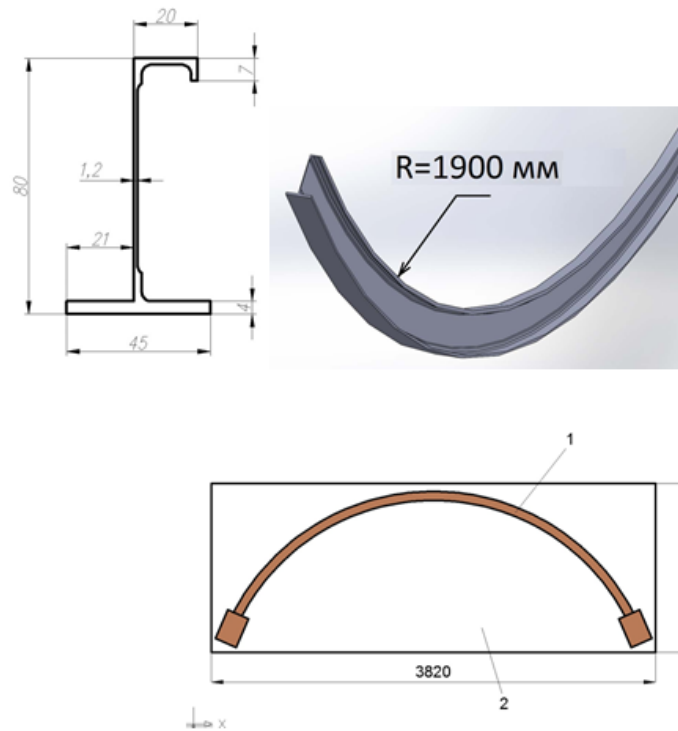


Рис. 4 – Параметры заготовки шпангоута, получаемой фрезерной обработкой на станке с ЧПУ

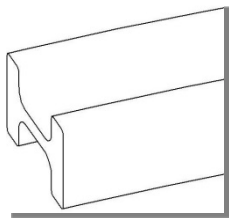
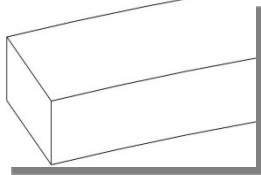
Ленту устанавливают на разматывающее устройство, затем пропускают через правильное устройство и формируют на гибочно-прокатном станке за 10 переходов. Сразу после формообразования заготовке шпангоута придают заданную продольную кривизну раскаткой сдвижением правильного блока на профилегибочном станке, после чего отрезают в размер.

При изготовлении заготовок шпангоутов наиболее технологично применение гибки – прокатки в роликах. Использование этой технологии позволяет значительно повысить коэффициент использования материала при изготовлении заготовок шпангоута по сравнению с механической

обработкой. В таблице 3 приведены значения коэффициента использования материала в зависимости от типа обработки и вида заготовки.

Таблица 3

Значения коэффициента использования материала в зависимости от типа обработки и вида заготовки

Вид заготовки	Тип обработки	КИМ
Плита 100×1420×3820	Механическая обработка	0,2–1 %
Исходный материал: прессованный профиль с заданной продольной кривизной 		13–20 %
Прессованный профиль с заданной продольной кривизной 		7–10 %
Исходный материал: листовой металл из алюминиевого авиационного сплава с лакирующим слоем	Гибка – прокатка в роликах	85–90 %

Кроме этого производство заготовок шпангоутов из гнутых профилей позволяет снизить трудоемкость продукции по сравнению с изготовлением фрезерной обработкой на станке с ЧПУ. Так же основным преимуществом получения шпангоутов профилированием является использование листовых заготовок высокопрочных алюминиевых сплавов с наличием лакирующего слоя на поверхности деталей, что придает коррозионную стойкость и повышает ресурс элементов жесткости каркаса летательных аппаратов. Кроме того структура катанного листа не нарушается при профилировании и благоприятно влияет на ресурс и несущую способность конструкции.

На рисунке 5 представлены фотографии реализации процесса: положение ленты-заготовки на входе в роликовый калибр первого перехода, зону смены положения профиля в процессе профилирования и готовый профиль на выходе из отрезного устройства.



Рис. 5 – Фотографии процесса профилирования детали «Шпангоут»

Изготовление деталей каркаса летательных аппаратов в профилегибочных станах предусматривает формообразование сечения профиля при обеспечении условий направленного воздействия на очаг деформации для получения требуемой формы детали. Уменьшение различий линейных скоростей роликовых калибров имеет большое значение для обеспечения прямолинейности элементов профиля и повышения качества таких изделий.

Разработан и запатентован способ получения шпангоутов [4], позволяющий минимизировать различие линейных скоростей верхнего и нижнего формирующих роликов. Детали, изготовленные по данной технологии успешно внедрены в конструкции самолетов МС-21, Ил-112В, Ил-114.

Коррозионные испытания на расслаивающую и межкристаллитную коррозию для всех авиационных профилей показало, что межкристаллитная

коррозия отсутствует, а расслаивающая коррозия (после травления лакировки) не превышает 4 баллов. Сопротивление малоциклового усталости, как было установлено в ВИАМ и ЦАГИ на образцах длиной 300 мм при циклическом растяжении на машине MTS от 0 до 160 МПа с частотой 6 Гц, составляет $(140...240)10^3$ циклов. Испытания образцов длиной от 88 до 100 мм на местную потерю устойчивости на испытательной машине FP 100/1 показали, что отношение критических напряжений к пределу текучести составляют для различных профилей величину от 0,55 до 0,90. По результатам этих испытаний для нескольких типов самолётов было принято решение о постановке гнутых профилей (полученных стеснённым изгибом) из авиационных лакированных сплавов на ряд самолётов, например, Ил-114, Ил-112В, МС-21.

Библиографический список

1. Марковцев В.А., Баранов А.С., Илюшкин М.В., Попов А.Г. Изготовление шпангоутов и стрингеров с продольной кривизной из гнутых профилей // *Авиационная промышленность*, 2013. №3. С. 32–34.
2. Марковцев В.А., Илюшкин М.В., Попов А.Г. Расчет технологических режимов продольной гибки в роликах тонкостенных профилей из листовых заготовок // *Авиационная промышленность*, 2016. № 1. С. 33–37.
3. Илюшкин М.В., Табаков В.П., Марковцева В.В., Кокорин В.Н., Морозов О.И., Гаврилина Ю.Н. Моделирование процесса интенсивной деформации в роликах с использованием программного пакета Ansys LS-Dyna // *Упрочняющие технологии и покрытия*, 2016. № 12. С. 36–41.
4. Патент РФ на изобретение № 2700224. МПК⁷ В 21 D 5/06. Способ изготовления гнутых зетовых профилей с покрытиями в роликах / Марковцева В.В. Опубл. 13.09.2019 г. Бюл. № 26.

Системные требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM.

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: 17 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Государственный научный центр Российской Федерации (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Изд-во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

admin@viam.ru