

УДК 669.721.5

В.А. Дуюнова¹, С.В. Молодцов¹, А.А. Леонов¹, А.В. Трапезников¹**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СЛОЖНОКОНТУРНОЙ ОТЛИВКИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-3-11

Рассмотрены этапы изготовления отливки из магниевого сплава МЛ5п.ч., включающие: разработку компьютерной модели детали, проработку моделей литейной оснастки и стержневых ящиков, расчет и анализ результатов при проведении виртуальной заливки модели отливки с помощью программных комплексов. Рассмотрены различные способы подведения расплавленного металла к отливке и выбран оптимальный вариант.

Проведена работа по предотвращению возможных дефектов литья, выявленных посредством моделирования в программе ProCast. По итогам работы осуществлена заливка изготовленных с помощью оснастки, напечатанной на 3D-принтере, песчаных форм.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, ProCast, SolidWorks, литейная оснастка, стержневой ящик, магниевый сплав, микрорыхлота, 3D-модель.

V.A. Duyunova¹, S.V. Molodtsov¹, A.A. Leonov¹, A.V. Trapeznikov¹**APPLICATION OF COMPUTER MODELING METHODS IN THE MANUFACTURE OF COMPLEX-CONTOURED SHAPED CASTING**

This article discusses the stages of manufacturing models from the magnesium complex, including the development of computer models, the development of models and experimental models, calculation and analysis of the results when developing models of virtual bays using software systems. Various methods of supplying molten metal to a selected embodiment are considered.

Work was carried out to prevent possible defects in the ProCast program. As a result, the work was carried out with the help of equipment printed on a 3D-printer, sand forms.

Keywords: computer modeling, ProCast, SolidWorks, foundry equipment, core box, magnesium alloy, porosity, 3D-model.

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

Введение

В настоящее время применение систем автоматизированного проектирования (САПР) позволило вывести проектную работу на новый уровень, обеспечивающий высокие темпы и качество производства. Программные пакеты автоматизированного проектирования необходимы для получения моделей, изготавливаемых методами 3D-печати. Внедрение аддитивных технологий в промышленность открыло новые горизонты в проектировании, предоставив возможность создавать сложные объекты более простым способом [1–4].

В литейном производстве программные пакеты также позволили проектировать модели деталей и литейной оснастки, а также производить расчеты процессов литья. Создание оснастки посредством печати на 3D-принтерах снижает продолжительность ее изготовления и увеличивает точность размеров [3, 4].

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.10. «Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии изготовления деформированных полуфабрикатов и фасонных отливок из магниевых и алюминиевых сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [5].

Материалы и методы

В данной работе разработана модель отливки детали «Корпус», получаемой из магниевого сплава МЛ15п.ч. Проектирование модели проводили с помощью программного комплекса SolidWorks. Процесс разработки и сопутствующие ему мероприятия приведены далее.

Создана 3D-модель по представленным заказчиком чертежам (рис. 1).

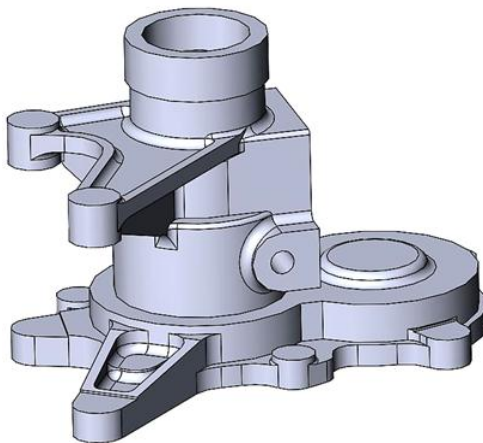


Рис. 1. Модель детали «Корпус»

Для спроектированной модели отливки выбрано расположение формы, определены литейные уклоны и задано расположение элементов литниковой системы. Различные типы литниковых систем имеют свои преимущества и недостатки, ввиду этого рассмотрены три варианта расположения отливки в форме и соответствующие им три вида литниковых систем.

Литниковая система – это совокупность каналов и приспособлений литейной формы, с помощью которых снабжают полость формы расплавленным металлом, для ее наполнения и подпитки в ходе кристаллизации. После завершения подачи металла в форму литниковая система и отливка какое-то время сообщаются, после чего отливка кристаллизуется. Предусмотрено также применение прибылей, которые будут питать жидким металлом узлы отливки в процессе ее затвердевания, что значительно снижает вероятность образования усадочных раковин и рыхлот. Прибыли устанавливают в тепловых узлах отливки, на обрабатываемых поверхностях [6–10].

Способ подвода жидкого металла к отливке в первом случае (вариант I) выбран в нижней части отливки (рис. 2, а). Преимущества такого способа подведения заключаются в обеспечении размеренного поступления металла в форму, легкости равномерного подведения сплава по контуру отливки, последовательном вытеснении воздуха и образующихся газов из каналов формы, достаточно простом удалении литниковой системы механической обработкой. Из недостатков литниковых систем такого типа можно выделить трудность предупреждения усадочных раковин и рыхлот в теле отливки, вследствие перегрева нижних слоев формы отливки.

Во втором случае (вариант II) подвод металла осуществлялся в различные части формы, которые представляют собой комбинированную литниковую систему (рис. 2, б). Преимущества данного расположения – в равномерном распределении температур

по сечению отливки, что обеспечивает последовательную кристаллизацию. Но такая система сложна в исполнении и удалении при механической обработке.

В третьем случае (вариант III), как и в первом, выбрано нижнее расположение литниковой системы, но отливка перевернута относительно вертикали и подвод металла осуществляется не к основанию, а к верхнему цилиндру (рис. 2, в). Для данного расположения отливки в форме характерны те же преимущества и недостатки, что и в первом варианте. Но ввиду того, что более тонкие части отливки расположены ниже, ближе к питателям, становится возможным более равномерное затвердевание тонкостенных узлов, таких как ребра жесткости.

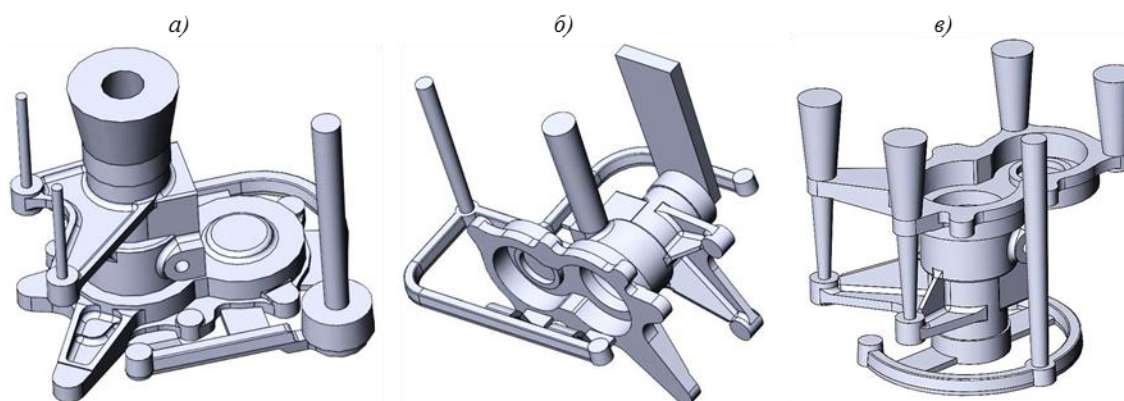


Рис. 2. Модель отливки детали «Корпус» по вариантам I (а), II (б) и III (в)

Дальнейшие операции по расчету процесса литья производили в программном комплексе ProCast. Такой программный комплекс компьютерного моделирования литейных процессов методом конечных элементов позволяет моделировать множество вариантов литейных технологий.

Расчет модели отливки в системе ProCast начинается с создания конечно-элементной сетки. Разбивка модели на элементарные ячейки для трех вариантов представлена на рис. 3. Создание сетки – важный и наиболее трудоемкий процесс, от которого зависит точность дальнейшего расчета. Для большей точности расчета можно уменьшить размеры конечных элементов, но в этом случае будет увеличиваться продолжительность расчета процесса. Оптимальным решением является уменьшение ячеек сетки в наиболее геометрически сложных или напряженных узлах и увеличение размеров ячеек в более простых. Поэтому элементы, на которые разбивали модель формы, имели большие размеры ячеек, а элементы модели отливки – меньшие [11–13]. Затем элементарным ячейкам отливки и формы присвоены характерные для заданных материалов параметры.

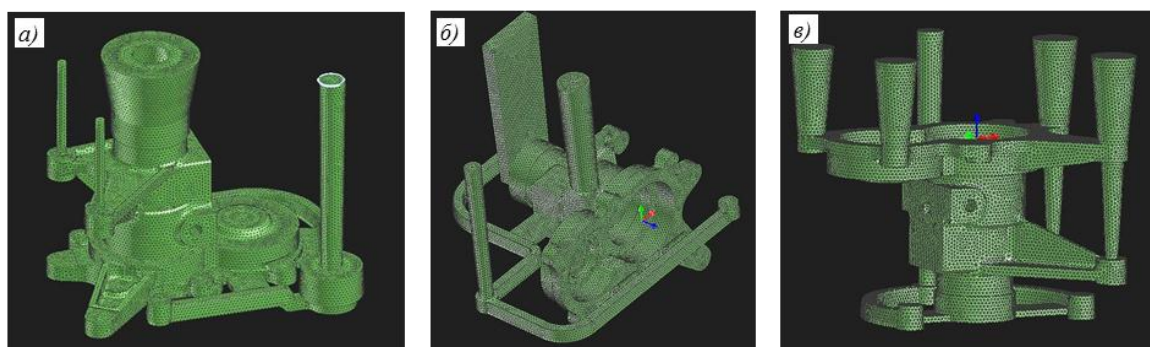


Рис. 3. Конечно-элементная сетка модели отливки «Корпус» по вариантам I (а), II (б) и III (в)

Так коэффициент теплопередачи между формой и отливкой, т. е. между магнием и кремниевым песком составляет $500 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ [14, 15].

Заданы также характеристики процесса литья, такие как скорость литья и температура сплава при заливке. Температуру заливаемого металла варьировали для каждого варианта подвода литниковой системы. За основную температуру заливки принимали 720°C , которая соответствовала стандартной температуре заливки для данного сплава. Выбирали температуру 760°C , превышающую стандартную температуру, а также 680°C – меньше, чем стандартная температура, что моделирует остывание ковша при заливке нескольких форм.

Критерием остановки расчета является достижение всем объемом виртуального металла температуры солидус (410°C – для сплава МЛ5п.ч.) [16] – иначе говоря, критической температуры, ниже которой в расплаве не остается жидкой фазы. Затем с помощью процессора компьютера произведен расчет конечно-элементной модели с назначенными свойствами.

Модуль Viewer в комплексе ProCast воспроизводит процесс заливки песчаной формы металлом и его последующее остывание. На рис. 4 изображен момент времени, в который металл заполнил все полости формы, и температура расплава во всей отливке, не считая литниковую систему, опустилась ниже температуры солидус. Согласно цветовой шкале, изображенной на рис. 4, температура изменяется от фиолетового до красного оттенка, обозначая меньшую и большую температуры жидкого металла соответственно. Размерность шкалы – в градусах Цельсия.

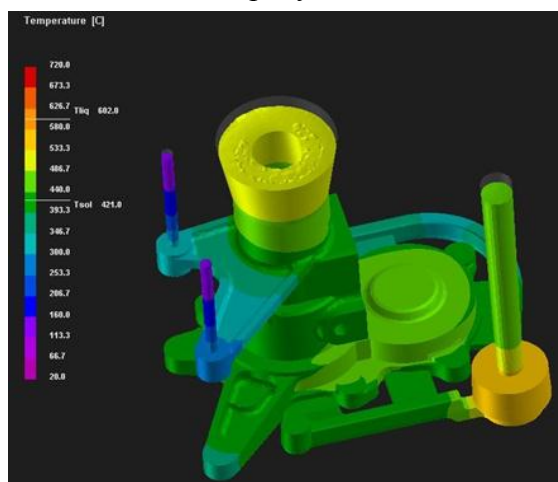


Рис. 4. Этап заливки детали «Корпус» на примере варианта I

Для оценки мест образования литейных дефектов в комплексе ProCast используются следующие расчетные параметры.

1. *Тепловые узлы (Hot Spots)* – данный параметр применяется для оценки характера затвердевания отливки, а также мест формирования макро- и микропористости.

Модуль Hot Spots отображает тепловые узлы в отливке, которые кристаллизуются изолированно от основной массы металла, что приводит в конечном итоге к формированию усадочных дефектов. Физический смысл данного параметра состоит в следующем: в ходе моделирования затвердевания сплава для каждого расчетного узла сетки определяется продолжительность охлаждения сплава до критического значения количества твердой фазы, в это же время оценивается скорость кристаллизации металла. Те узлы, для которых продолжительность охлаждения до значения критической доли твердой фазы является локальным максимумом, фиксируются программой как центры тепловых узлов в параметре Hot Spots [17–21].

На рис. 5 представлено распределение тепловых узлов (мест концентрации температур) в отливке, по которому можно определить места возможного образования микро- и макропористости. Шкала имеет размерность «секунды» и характеризует продолжительность охлаждения каждого расчетного узла до значения температуры, при котором образуется критическая доля твердой фазы (устанавливается в соответствии с характеристиками сплава в интервале от 0 до 1).

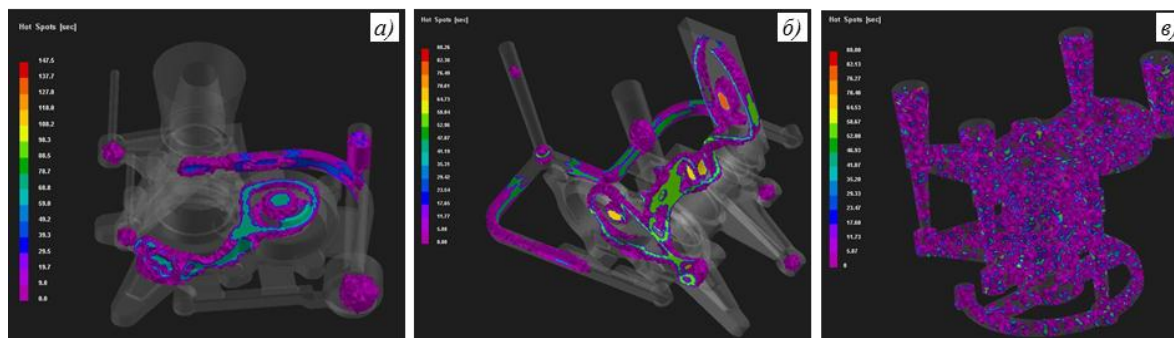


Рис. 5. Распределение тепловых узлов при расположении отливки по вариантам I (а), II (б) и III (в)

При заливке модели по варианту I наибольшая концентрация температур выявлена в основании отливки и локальных узлах на бобышках верхнего уровня отливки, что может привести к образованию микропористости. Охлаждение узлов с повышенной температурой осуществляют размещением в песчаной форме металлических вставок (холодильников).

При заливке модели по варианту II узлы концентрации температуры распределились по боковой поверхности по всей высоте отливки и в основании. В данном случае возможные места образования микропористости не концентрируются в одном месте, а базируются по большей части отливки. Предусмотреть холодильники для этого варианта будет сложнее, чем для варианта I.

В варианте III концентраторы температур рассредоточены по всему объему отливки, что дает менее благоприятную картину распределения возможных мест образования микропористости из всех вариантов подвода металла к отливке.

В варианте I тепловые узлы имеют более удобное расположение для дальнейшего их устранения посредством использования холодильников.

2. Время кристаллизации (Solidification Time) – параметр, определяющий распределение времени превращения жидкой фазы в твердую по отливке и позволяющий выявить узлы, затвердевающие позже остальных. Этот параметр также позволяет определить места возможного образования усадочных дефектов [22].

Параметр Solidification Time для трех вариантов исполнения отливок представлен на рис. 6 и отображает время, при котором каждая из соответствующих зон достигает температуры солидус. Согласно шкале, первыми кристаллизуются зоны фиолетового оттенка, последними – красного. Шкала имеет размерность «секунды» и характеризует время достижения температуры кристаллизации зон отливки.

В модуле Solidification Time хорошо видны те места в отливке, которые кристаллизуются последними или изолированно от остальных. Так, в вариантах I и II не наблюдается равномерного затвердевания снизу вверх. В дальнейшем это корректируется использованием холодильников, расположенных в форме. В модели варианта III имеется несколько образований, затвердевающих локально. Для всех вариантов отливок характерно быстрое охлаждение ребер и тонких стенок в верхней части отливок.

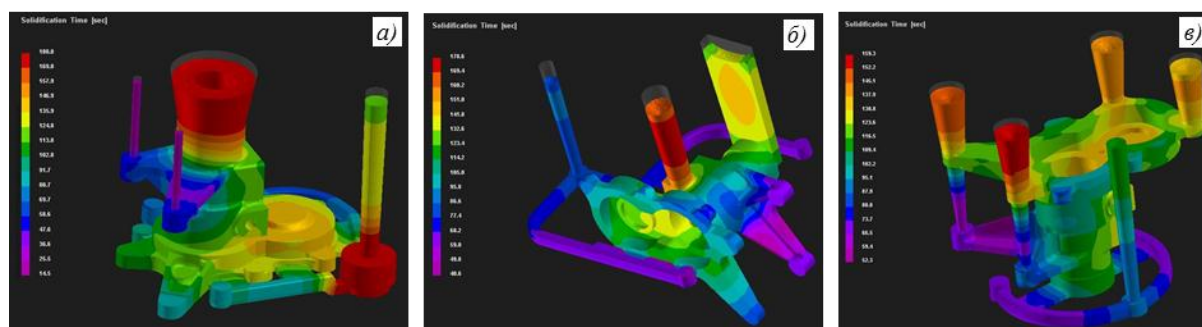


Рис. 6. Время кристаллизации тепловых узлов при расположении отливки по вариантам I (а), II (б) и III (в)

Все три варианта имеют характерные зоны, кристаллизующиеся значительно раньше остальной отливки.

3. *Твердая фаза (Fraction Solid)* – параметр, дающий картину затвердевания отливки по времени и позволяющий прогнозировать усадочные дефекты в отливке [23–27].

Модуль Fraction Solid дает возможность оценить наличие локально кристаллизующихся зон в определенный момент времени и дополняет параметр Solidification Time, позволяя более наглядно наблюдать процесс кристаллизации посредством цветowych индикаторов в отливке. Данный параметр представлен на рис. 7 (шкала не имеет размерности) – значение «0» соответствует жидкой фазе расплава, значение «1» – твердой.

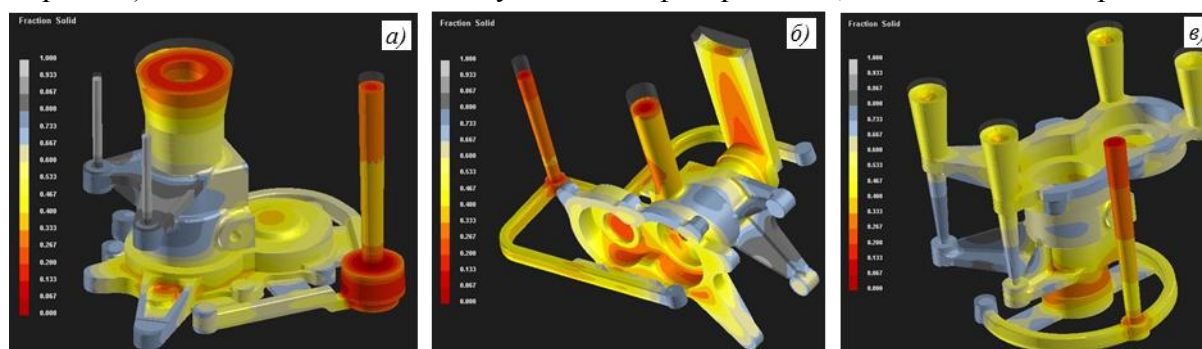


Рис. 7. Количество твердой фазы при расположении отливки по вариантам I (а), II (б) и III (в)

Расчет в комплексе ProCast показал, что в варианте I в отливке имеется меньший объем зон, в которых возможно образование усадочных дефектов и пористости, но необходимо предпринять ряд мер по предупреждению образования дефектов. Вариант I также более предпочтителен исходя из соображений механической обработки и разработки оснастки, он выбран в качестве рабочего. При дальнейшем изготовлении песчаной формы предусмотрены холодильники для основания отливки, в верхней части для бобышек и тонкостенных ребер предусмотрены дополнительные выпоры.

Варианты II и III показали худшие результаты в ходе расчета в комплексе ProCast – выявлен большой объем зон возможного формирования пористости. Оба варианта также нуждаются в более сложной механической обработке по сравнению с вариантом I.

На следующем этапе уточнена конструкция внутренних и внешних стержней, оформляющих геометрическую форму отливки. Проблемой, усложняющей проектирование моделей стержневых ящиков, стал выбор плоскости разъема формы. Конфигурация детали не позволяла однозначно определить эту плоскость, что привело к необходимости разработки стержней сложной конструкции.

Затем разработали и рассчитали литниковую систему.

Во избежание литейных дефектов, обусловленных нехваткой металла, в литниково-питающих системах предусмотрены прибыли. Это питающий элемент, представляющий собой полость, которая заполняется жидким металлом в ходе заливки. Прибыли также могут служить выпорами и шлакосборниками, посредством которых из отливки выводятся газы и неметаллические включения.

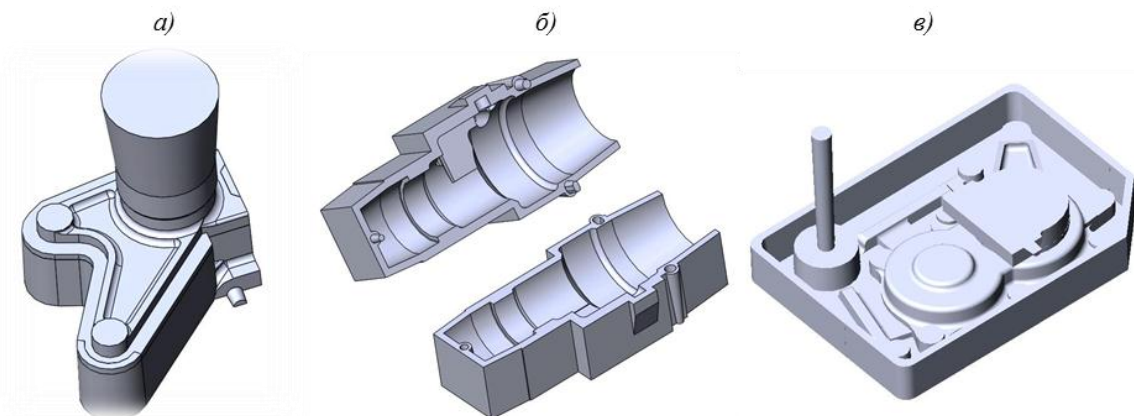


Рис. 8. Стержневые ящики и модели форм: *а* – модель верха; *б* – ящик для внутреннего стржня; *в* – стержневой ящик

После проработки моделей стержней и отливки разработана модельная оснастка, включающая модели верха, низа и стержневых ящиков. Стержни должны легко извлекаться из оснастки, не разрушаться при извлечении, не иметь тонких элементов и острых углов. В связи с этим стержневые ящики выполнены многосоставными, разборными, обеспечивающими простоту извлечения стержня (рис. 8).

Результаты

После проведения полного расчета модели выбран способ изготовления, а также изготовлены и собраны стержни и полуформы. Затем в условиях литейного цеха проведены плавки магниевго сплава МЛ5п.ч. и изготовлены отливки детали «Корпус» (рис. 9).



Рис. 9. Отливки детали «Корпус»

Анализ геометрической формы полученных отливок показал, что использование САПР при разработке отливки и оснастки позволило предотвратить вероятные дефекты (незаливов, отклонения от геометрических размеров, утяжины и т. д.), а также сократить продолжительность производственного цикла изготовления детали и снизить вероятность брака.

Полученные отливки испытаны с помощью рентгенографического неразрушающего контроля. По результатам расшифровки рентгенографических снимков микрорыхлоты и другие дефекты не обнаружены.

Обсуждение и заключения

В результате данной работы в системе Solidworks спроектированы модели отливки детали и литейной оснастки, разработана литниковая система. Рассмотрены три различных варианта расположения модели в форме. Произведен расчет в программном комплексе для моделирования литейных процессов ProCast для трех литниковых систем, выбранных для различного размещения отливки. По результатам расчетов и анализа преимуществ расположения отливки в форме выбран наиболее оптимальный вариант, обеспечивающий меньшую вероятность образования литейных дефектов. Посредством системы ProCast также получена картина мест возможного образования микро- и макропористости и усадочных дефектов, что позволило предусмотреть систему охлаждения теплонагруженных узлов отливки. Проведена плавка и изготовлена экспериментальная партия отливок детали «Корпус». По результатам проведения рентгенографического неразрушающего контроля внутренние дефекты в отливке не выявлены.

Моделирование отливок и процесса литья с помощью САПР имеет ряд преимуществ – экономию времени и ресурсов.

В первом случае – это уменьшение времени на исправление модели и допущенных ошибок. В долгосрочной перспективе – это наработка базы, создание шаблонов, которые могут пригодиться при разработке других моделей и значительно сократить затраты времени.

Во втором – экономический эффект от использования САПР заключается в значительном повышении производительности труда при высоком уровне сокращения ошибок, перенесенных с модели непосредственно на изготавливаемый объект, и, как следствие, в улучшении качества изготовленных изделий.

Важным преимуществом использования программных комплексов также является возможность доработки и изменения модели на любом этапе работы в случае изменения технического задания или внесения технологических изменений в конструкцию детали. Невысокая стоимость и малые сроки выполнения расчета, а также большой объем и наглядность полученной информации о ходе технологического процесса и качестве будущей отливки делают компьютерное моделирование важнейшим инструментом опытного производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // Металлы Евразии. 2017. №1. С. 2–6.
2. Каблов Е.Н. ВИАМ: продолжение пути // Наука в России. 2012. №3. С. 36–44.
3. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
4. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: юбил. науч.-технич. сб. М.: ВИАМ, 2007. С. 20–26.
5. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: 2015. С. 458–470.
6. Власова К.А., Клюквина Т.Д., Леонов А.А., Ларионов С.А. Взаимодействие модельных составов с пластиковой оснасткой, изготовленной с помощью технологии 3D-печати // Труды

- ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №2 (62). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-7-7.
7. Технология литейного производства: литье в песчаные формы: учеб. для вузов / под ред. А.П. Трухова, Ю.А. Сорокина, М.Ю. Ершова и др. М.: Академия, 2005. 582 с.
 8. Shangguan H., Kang J., Deng C. et al. 3D-printed shell – truss sand mold for aluminum castings // *Journal of Materials Processing Technology*. 2017. Vol. 250. P. 247–253.
 9. Дуюнова В.А., Нечайкина Т.А., Оглодков М.С., Яковлев А.Л., Леонов А.А. Перспективные разработки в области легких материалов для современной авиакосмической техники // *Технология легких сплавов*. 2018. №4. С. 28–43.
 10. Зуев А.В., Лощинин Ю.В., Баринов Д.Я., Мараховский П.С. Расчетно-экспериментальные исследования теплофизических свойств // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 575–595. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-575-595.
 11. Fu J., Wang K. Modelling and Simulation of Die Casting Process for A356 Semi-solid Alloy // *Procedia Engineering*. 2014. Vol. 81. P. 1565–1570.
 12. Ngo T.D., Kashani A., Imbulzano G. et al. Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges // *Composites Part B: Engineering*. 2018. Vol. 143. P. 172–196.
 13. Михайлова А.Е., Дошина А.Д. 3D принтер – технология будущего // *Молодой ученый*. 2015. №20. С. 40–44. URL: <https://moluch.ru/archive/100/22467/> (дата обращения: 05.02.2019).
 14. Волкова Е.Ф., Дуюнова В.А. О современных тенденциях развития магниевых сплавов // *Технология легких сплавов*. 2016. №3. С. 94–105.
 15. Трофимов Н.В., Леонов А.А. Противопригарные покрытия, используемые для литья форм и стержней из ХТС, применяемых при литье магниевых сплавов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №12 (60). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-10-10.
 16. Клюквина Т.Д., Власова К.А., Леонов А.А., Яшина С.А. Изучение механизма образования прочности в самотвердеющих смесях с фенольным связующим (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №3 (63). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-18-27.
 17. Kang H.T., Ostrom T. Mechanical behavior of the cast and forged magnesium alloys and their microstructures // *Material Science and Engineering: A*. 2008. Vol. 490. Issue 1–2. P. 52–56.
 18. Chen L., Wang Y., Peng L. et al. Study on the interfacial heat transfer coefficient between AZ91D magnesium alloy and silica sand // *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2014. Vol. 54. P. 196–203.
 19. Bruna M., Bolgibruchova D., Pastircak R. Numerical Simulation of Porosity for Al Based Alloys // *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 177. P. 488–495.
 20. Кокцинская Е.М. Технология 3D-печати: обзор последних новостей // *Видеонаука*. 2016. №2 (2). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologiya-3d-pechati-obzor-poslednih-novostey> (дата обращения: 05.02.2019).
 21. Платонов М.М., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Барботько С.Л. Оптимизация состава полимерной композиции с пониженной пожарной опасностью на основе поликарбоната для технологии 3D-печати расплавленной полимерной нитью // *Известия вузов. Сер.: Химия и химическая технология*. 2017. Т. 60. №1. С. 87–94.
 22. Смирнов О.И., Скородумов С.В. Моделирование технологии послойного синтеза при разработке изделий сложной формы // *Современные наукоемкие технологии*. 2010. №4. С. 83–87.
 23. Dudek P. FDM 3D printing technology in manufacturing composite elements // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2013. Vol. 58. Issue 4. DOI: 10.2478/amm-2013-0186.
 24. Лакедемонский А.В., Кваша Ф.С., Менделеев Я.И. и др. Литейные дефекты и способы их устранения. М.: Машиностроение, 1972. 152 с.
 25. Производство точных отливок / И. Дошкарж, Я. Габриель, М. Гоушть, М. Павелка. М.: Машиностроение, 1979. 296 с.
 26. Бойчук А.С. Неразрушающий контроль деталей и конструкций авиационной техники из полимерных композиционных материалов при использовании ультразвуковых фазированных решеток // *Тез. докл. 19-й Всерос. науч.-технич. конф. по неразрушающему контролю и технической диагностике*. Самара, 2011. С. 289–291.
 27. Жуковский С.С. Холоднотвердеющие связующие смеси для литейных стержней и форм: справочник. М.: Машиностроение, 2010. 256 с.

УДК 669.017.165:669.245

А.И. Родионов¹, И.Ю. Ефимочкин¹, А.В. Самохин², М.А. Синайский²**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА СФЕРОИДИЗАЦИИ
НА ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ
СПЛАВА ВКНА-4У, АРМИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-12-21

Рассматривается влияние процесса плазменной сфероидизации на морфологию, микроструктуру и фракционный состав сплава ВКНА-4У, армированного частицами $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. В ходе проведения эксперимента установлено, что процесс сфероидизации существенно влияет на морфологию гранул. Исследования показывают, как меняется морфология частиц. После механической обработки гранулы имеют осколочную форму. Благодаря процессу сфероидизации гранулы принимают округлую форму, что влияет на такой параметр, как текучесть, который необходим для применения в установках по аддитивному производству. При анализе микроструктуры установлено, что частицы армирующего наполнителя после плазменной сфероидизации смещаются к поверхности гранулы, в отличие от исходного состояния после механического легирования, где частицы армирующего наполнителя распределены равномерно в объеме гранул.

Ключевые слова: сплав ВКНА-4У, механическое легирование, плазменная сфероидизация, армирующий наполнитель.

A.I. Rodionov¹, I.Yu. Efimochkin¹, A.V. Samokhin², M.A. Sinayskiy²**THE INFLUENCE OF THE SPHEROIDIZATION PROCESS
ON THE FRACTIONAL COMPOSITION AND MORPHOLOGY
OF ALLOY VKNA-4U IN A PARTICLE-REINFORCED SHEATH $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$**

This article discusses the influence of the plasma spheroidization process on the morphology, microstructure and fractional composition of the VKNA-4U alloy reinforced with $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ particles. During the experiment, it was found that the process of spheroidization significantly affects the morphology of the granules. Studies show how the morphology of particles changes. After machining, the particles have a fragmentation shape. Due to the process of spheroidization, the granules take a rounded shape, which affects such a parameter as fluidity, which is necessary for use in plants for additive manufacturing. When analyzing the microstructure, it was found that the particles of the reinforcing filler after plasma spheroidization are shifted to the surface of the granule, in contrast to the initial state after mechanical doping, where the particles of the reinforcing filler are evenly distributed in the volume of the granules.

Keywords: VKNA-4U alloy, mechanical alloying, plasma spheroidization, reinforcing filler.

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук [Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Metallurgy and Materials Science A.A. Baykova of Russian Academy of Sciences]; e-mail: imet@imet.ac.ru

Введение

Известно, что повышение физико-механических характеристик металлов и сплавов достигается путем перехода к композиционным материалам, армированным дисперсной фазой – в частности, керамическими частицами. При уменьшении размера

частиц повышается эффект упрочнения. Металлокерамические композиционные материалы, армированные дисперсными частицами, привлекают большое внимание со стороны исследователей и разработчиков благодаря возможности значительного повышения функциональных и эксплуатационных характеристик получаемых материалов и изделий на их основе [1–4].

Композиционные материалы имеют перспективы применения в различных отраслях производства – прежде всего в аэрокосмической и оборонной промышленности. В настоящее время существенный интерес к созданию металломатричных композиционных материалов проявляется и со стороны нового, интенсивно развивающегося направления инновационных разработок – аддитивных технологий [5–7].

Использование методов селективного лазерного спекания/сплавания (SLS/SLM) для изготовления изделий позволяет (наряду с существенным повышением показателей ресурса и энергосбережения) обеспечивать их высокие физико-механические свойства, в частности прочность, износостойкость, устойчивость к окислению при высоких температурах и др.

Естественно, что ни один из SLS- и SLM-процессов не может быть успешно разработан и реализован при отсутствии необходимых порошковых материалов, поэтому разработка методов получения порошков является первоочередной задачей развития аддитивных технологий, базирующихся на SLS- и SLM-процессах. В настоящее время в промышленных масштабах реализованы технологии получения сферических порошков металлов и сплавов на основе металлов группы железа, алюминия, титана и меди с определенной функцией распределения частиц по размерам. В основе этих производств лежат процессы распыления расплавленного металла газовым потоком или дробления струи за счет воздействия центробежных сил.

Значительное повышение свойств материалов, полученных в SLS/SLM-процессах, может быть достигнуто при переходе от металлов и сплавов к соответствующим металломатричным композиционным материалам с использованием в качестве упрочняющей фазы микрочастиц и наночастиц тугоплавких соединений [8].

В настоящее время порошки для создания металломатричных композитов методами SLS/SLM не производятся и на мировом рынке отсутствуют. В исследовательской практике такие порошки получают механической обработкой смесей порошков металлов и сплавов, предназначенных для SLS/SLM-процессов, с керамическими порошками микронного и субмикронного диапазона размеров частиц. С применением методов SLS/SLM получены композиты Fe/SiC [9], Al/Fe₂O₃ [10], Al–Si–Mg/SiC [11], Al₅₀Ti₄₀Si₁₀ [12], WC/Co [13], Ti₅Si₃/TiN [14], Ti–Al/TiC [15], W–Ni–Cu [16], сталь 316L/TiC(TiB₂) [17], Al–4,5Cu–3Mg/SiC [18], сталь 316L/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂.

В качестве исходных материалов в научно-технической литературе используются смеси индивидуальных компонентов композитов, подвергнутые гомогенизации (перемешиванию) с помощью механической обработки преимущественно в планетарных мельницах. Условия этой обработки таковы, что в случае использования наноразмерной упрочняющей фазы достигается лишь ее перенос на поверхность металлических гранул матрицы без внедрения наночастиц в объем металла. Механическая обработка проводится в режимах, при которых сохраняется сферическая форма исходных металлических частиц, а керамические частицы распределяются по их поверхности, создавая структуру «ядро (металл)–оболочка (малые керамические частицы)», в которой не происходит внедрения упрочняющей фазы в металл. В условиях нагрева такой структуры под действием лазерного излучения на ее поверхности, т. е. в слое керамических частиц, будут происходить процессы спекания, приводящие к росту этих наночастиц. Указанный эффект должен отрицательно сказываться на структуре формирующегося

материала и препятствовать получению металломатричного композита. Для предотвращения возникновения данной ситуации, исходным порошком при создании металломатричного композита в SLS/SLM-процессах должны являться предварительно полученные сферические гранулы используемого металла или сплава с равномерно распределенными в них керамическими наночастицами, что до сих пор не было изучено и реализовано.

Экспериментальных исследований формирования материалов методами SLS/SLM из предварительно подготовленных порошковых металломатричных композитов, в которых обеспечено равномерное распределение упрочняющих наночастиц по объему металла, не проводилось, хотя подобные композиты представляют исключительный интерес.

Использование термической плазмы, генерируемой в электрическом разряде, является эффективным средством получения нанопорошков и сфероидизации гранул микронного диапазона из различных элементов и их неорганических соединений. Энерготехнологические характеристики процессов свидетельствуют о конкурентоспособности плазмохимического метода и широких возможностях его применения. Как показывают оценки, себестоимость получения порошков, производимых по плазменным технологиям в производственных условиях, должна незначительно отличаться от себестоимости «традиционных» порошков данной номенклатуры, что позволяет рассматривать плазменные технологии как эффективный способ получения широкой номенклатуры порошков в промышленном масштабе.

Плазменные процессы обеспечивают возможность получения и обработки в высокотемпературных потоках с различным окислительно-восстановительным потенциалом нанопорошков различных металлов и сплавов, соединений металлов – оксидов, карбидов, нитридов, карбонитридов и др., а также многокомпонентных композиций [19–21]. Преимущества плазмохимического синтеза порошков позволяют:

- использовать высокие скорости плазменных процессов и малые размеры реакционной аппаратуры;
- иметь возможность управления физико-химическими свойствами получаемых порошков в процессе плазмохимического синтеза и получения целевых продуктов с заданными характеристиками;
- использовать традиционное сырье;
- иметь возможность масштабирования с созданием промышленных установок с высокой единичной производительностью.

В настоящее время в ИМЕТ РАН ведутся активные исследования синтеза нанопорошков в потоках термической плазмы, важнейшим направлением которых является разработка плазменных технологий получения нанопорошков с заданными свойствами, определяемыми исходя из их конкретного применения при создании наноструктурных материалов [22–26]. На базе разработанной установки [26] для синтеза нанопорошков активно ведутся работы по обработке порошковых гранул микронного диапазона с целью их сфероидизации [27–33].

Активно решаются задачи управления дисперсным, фазовым и химическим составом получаемых порошков как непосредственно в процессе их получения, так и при последующей дополнительной термохимической и термовакуумной обработке.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 12. «Металломатричные и полиматричные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [34, 35].

Материалы и методы

Для исследования использовался матричный сплав ВКНА-4У, армированный наноразмерным порошком оксида $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. Исходными компонентами для изготовления композиционного порошка на основе сплава ВКНА-4У служили материалы отечественного производства [36–38].

Матричный сплав выплавлен из исходных шихтовых заготовок для сплава ВКНА-4У в индукционной печи УНК-1. Получение порошка матричного сплава ВКНА-4У проводили на установке HERMIGA 10/100VI методом газовой атомизации. После газовой атомизации из порошка при помощи виброгрохота Analysette 3 Spartan и сита (сетка по ГОСТ 6613) с размером ячеек 56 мкм выделяли фракцию <56 мкм.

Наноразмерный оксид $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ получен из смеси порошков алюминия и ацетата иттрия при окислении в воздушной плазме электродугового разряда на установке в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН) [28].

Механическое легирование порошкового сплава ВКНА-4У армирующим наполнителем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ проводили в атриторе.

Обработку порошка сплава ВКНА-4У, армированного дисперсными частицами $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, проводили на плазмохимической установке, основанной на взаимодействии дисперсного сырья со струей термической плазмы. Обработку порошковых материалов осуществляли в объеме реактора в высокотемпературном газовом потоке инертного состава (Ar , N_2) при давлении, близком к атмосферному. При правильно подобранных технологических параметрах происходит термическая обработка поверхности гранул с их оплавлением и конденсацией в форме округлых частиц, не приводящая к существенному образованию паров целевого продукта, которые затем конденсируются в виде сферических частиц.

Для проведения фракционного анализа – определения среднего размера (среднемассового диаметра) частиц и распределения частиц по размеру (гранулометрического анализа) – использовали лазерный анализатор дисперсного состава Mastersizer 2000 (Malvern). Измерение порошковых гранул производили с помощью автоматического модуля диспергирования и подачи образцов Hydro 2000S, в качестве дисперсанта использовали деионизованную воду.

Для оценки размера гранул и их морфологии использовали метод оптической просвечивающей микроскопии (ОПМ) на приборе Olympus CX31 (в режиме светлого поля) с высокоскоростной фотокамерой Infinity 1-5 для видеозахвата изображения, включая статистическую обработку изображений для анализа степени сферичности порошков с использованием программного комплекса Imagescope M для обработки изображения.

Анализ морфологии и размера гранул также проводили методом электронной микроскопии на сканирующем микроскопе (СЭМ) марки Scios (FEI), включая анализ структуры и элементного микросостава с помощью приставок на базе микроскопа, – для ионного травления (FIB) и элементного микроанализа методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX).

Измерение текучести порошков проводили с помощью воронки Холла.

Результаты и обсуждение

С помощью микроскопии установлено, что образец исходного сырья (ВКНА-4У+ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$) для плазменной сфероидизации состоит из гранул размером от 10 до 97 мкм (средний размер 43,3 мкм); содержание гранул <60 мкм – более 82,2% (по массе), преимущественно неправильной осколочной формы (рис. 1), характерной для гранул после механической обработки. В образце также присутствуют гранулы сферической формы, характерной для гранул сплава ВКНА-4У без механической обработки (после распыления) с характерной сателлитной структурой.

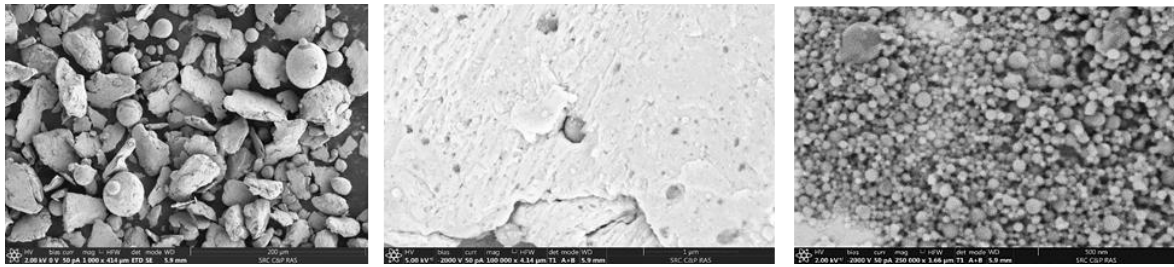


Рис. 1. Микрофотографии (СЭМ) поверхности исходных частиц порошковой композиции ВКНА-4У+Al₂O₃-Y₂O₃ со сканирующего электронного микроскопа с исследованием размера и морфологии частиц

При исследовании внутренней структуры таких гранул (рис. 2) обнаружено присутствие двух типов гранул – неправильной формы с наличием армирующих наночастиц в объеме, а также сферической формы с зеренной структурой без внедрения армирующих наночастиц. Таким образом, не все гранулы исходной порошковой композиции подвержены механической обработке для внедрения в их объем армирующих наночастиц.

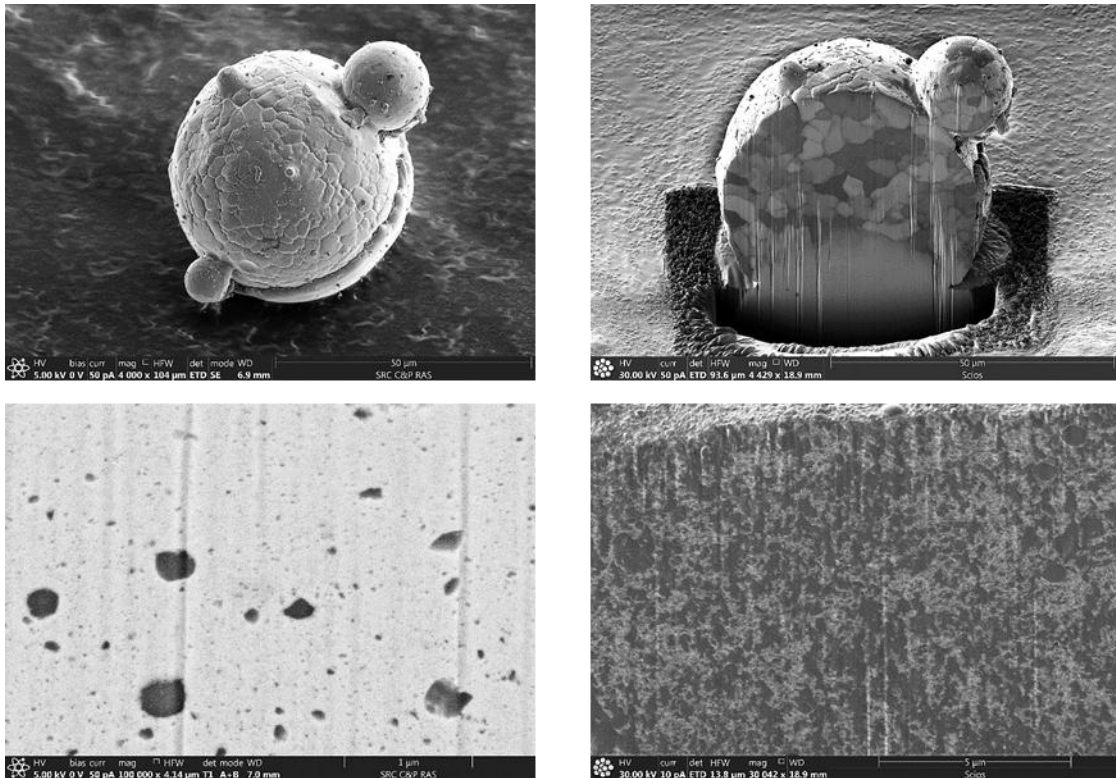


Рис. 2. Микрофотографии (СЭМ) со сканирующего электронного микроскопа с исследованием внутренней структуры частиц

Для понимания качества сфероидизации таких гранул для порошка исходного сырья провели расчет количества сферических гранул (рис. 3), которое составило 15%. Такая доля гранул в исходной композиции оказалась без объемного легирования армирующими наночастицами в результате проведения соответствующей механической обработки.

Следует отметить, что среди большинства гранул металлокерамической порошковой композиции достаточно однородно распределены армирующие наночастицы в объеме, в том числе на поверхности гранул.

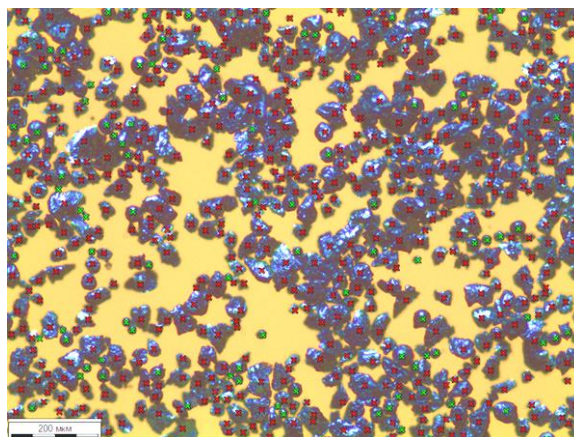


Рис. 3. Результат проведения статистической обработки микрофотографии для анализа степени сферичности частиц для образца исходного сырья (VKHA-4Y+Al₂O₃–Y₂O₃) при плазменной сфероидизации (зеленые метки указывают на сферические и округлые частицы, красные метки – на частицы неправильной формы)

Плазменная обработка при создании сферических композиционных металллокерамических порошков позволяет исправить дефекты механической обработки – сделать форму гранул более округлой и гладкой, тем самым улучшить текучесть материала за счет оплавления матричного материала и для лучшего контакта гранул металллокерамического порошка при дальнейшем компактировании.

На основании разработанных технологических схем плазменных процессов сфероидизации микронных порошков в потоке термической плазмы, генерируемой в электродуговом плазмотроне, проведены лабораторные экспериментальные исследования плазменного процесса сфероидизации композиционных порошков на основе матричных гранул VKHA-4Y+Al₂O₃–Y₂O₃.

С учетом выбранных технологических параметров плазменной обработки металлматричных материалов получены экспериментальные образцы, преимущественно состоящие из частиц размером от 10 до 80–100 мкм (средний размер около 30–40 мкм); содержание частиц <60 мкм: 95% (по массе), степень сфероидизации – более 95–97%.

На рис. 4 и 5 представлены результаты микроскопического анализа полученных экспериментальных образцов после сфероидизации.

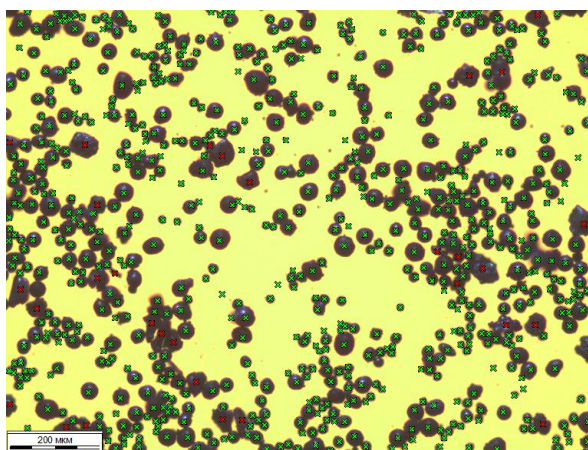


Рис. 4. Результат проведения статистической обработки микрофотографии для анализа степени сферичности частиц экспериментальных образцов после плазменной сфероидизации (зеленые метки указывают на сферические и округлые частицы, красные метки – на частицы неправильной формы)

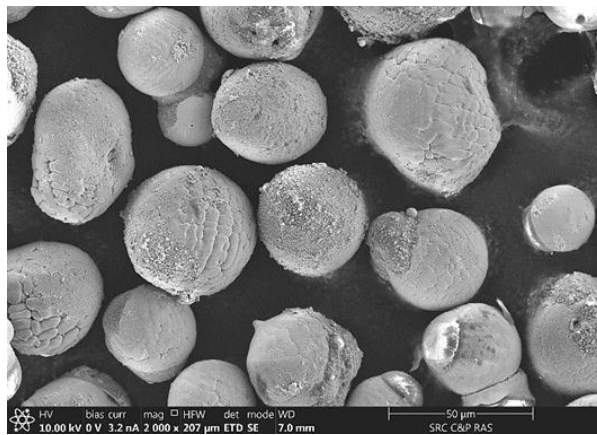


Рис. 5. Характерный вид (СЭМ) сфероидизированных в плазме частиц

Исследование морфологии показывает, что все гранулы сфероидизированной порошковой композиции в различной степени обогащены на поверхности армирующими наночастицами; некоторые сферические частицы также имеют «островковую» природу.

Исследование элементного микросостава указывает на то, что присутствие армирующих наночастиц характерно в небольшом количестве (на уровне сотых и десятых долей процента, т. е. на 1–2 порядка меньше, чем в исходном порошке) в объеме гранул и в большом количестве (единицы и десятки долей процента, т. е. на порядок больше, чем в исходном порошке) в «островковом» образовании на поверхности гранул.

Одной из целей плазменной обработки является увеличение текучести материала, осаждение (закрепление) и достижение большей равномерности распределения армирующих наночастиц на поверхности матричных гранул. Это достигается главным образом увеличением степени округлости материала, т. е. его сфероидизацией. Исследование текучести проводили при помощи воронки Холла с диаметром отверстия 2,5 мм по ГОСТ 20899–98. Результаты исследований показали, что текучесть сфероидизированных порошков находится около значений 23,6–24,0 с, текучесть исходного порошка составляла 34,2–35,0 с.

Заключения

Основные результаты исследования фракционного состава следующие:

- порошок исходного сырья ВКНА-4У+Al₂O₃–Y₂O₃ состоит из гранул размером от 10 до 97 мкм (средний размер в 43,3 мкм); содержание гранул <60 мкм – более 82,2% (по массе);
- порошки, получаемые при отработке плазменного процесса сфероидизации порошковой металлокерамической композиции, состоят преимущественно из гранул размером от 10 до 80–100 мкм (средний размер около 30–40 мкм); содержание гранул <60 мкм: 95% (по массе);
- порошок из исходного сырья ВКНА-4У+Al₂O₃–Y₂O₃ состоит из гранул размером от 10 до 97 мкм (средний размер в 43,3 мкм);
- порошки, получаемые после сфероидизации порошковой металлокерамической композиции, состоят преимущественно из гранул размером от 10 до 80–100 мкм (средний размер около 30–40 мкм);
- текучесть порошка после процесса сфероидизации составила 23,6–24,0 с (текучесть исходного порошка 34,2–35,0 с).

При исследовании морфологии и структуры сфероидизированных композиций получили следующие результаты.

Исследование морфологии показывает (рис. 6), что все гранулы сфероидизированной порошковой композиции в различной степени обогащены на поверхности армирующими наночастицами.

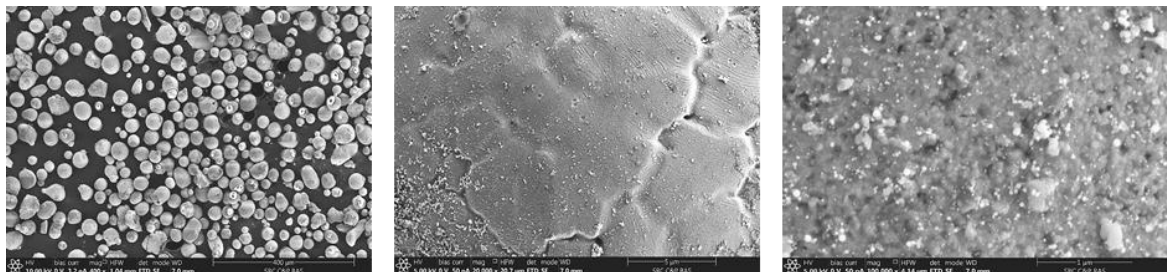


Рис. 6. Микрофотографии (СЭМ) со сканирующего электронного микроскопа с исследованием размера и морфологии сфероидизированных частиц

Использование плазменной сфероидизации с выбранными технологическими режимами позволило получить сфероидизированные гранулы порошковой композиции с параметром сфероидизации гранул более 95–97% с минимальным количеством испарений. Плазменная сфероидизация позволила существенно улучшить текучесть обрабатываемого материала, а также увеличила однородность дисперсного состава и морфологию гранул, что позволит успешно использовать полученный сфероидизированный порошок для его применения в аддитивных технологиях.

Однако результатом использования плазменной сфероидизации также стало перераспределение элементного состава и уменьшение однородности распределения армирующих наночастиц в объеме композиционных гранул.

Исследование элементного микросостава указывает на то, что присутствие армирующих наночастиц характерно в небольшом количестве (на уровне сотых и десятых долей процента, т. е. на 1–2 порядка меньше, чем в исходном порошке) в объеме гранул и в большом количестве (единицы и десятки долей процента, т. е. на порядок больше, чем в исходном порошке) в «островковом» образовании на поверхности гранул.

В процессе отработки параметров плазменной сфероидизации для исключения образования «островковой» структуры образуемых частиц эффективных решений не найдено. Использование принудительной газовой закалки и режима без осаждения наночастиц на поверхность гранул влияет только на качество сфероидизации, однако не приводит к изменению структуры получаемых гранул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Casati R., Vedani M. Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles: A Review // *Metals*. 2014. Vol. 4. P. 65–83.
2. Tjong S.C. Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties // *Advanced Engineering Materials*. 2007. Vol. 9. P. 639–652.
3. Sanaty-Zadeh A. Comparison between current models for the strength of particulate-reinforced metal matrix nanocomposites with emphasis on consideration of Hall–Petch effect // *Materials Science and Engineering*. 2012. Vol. 531. P. 112–118.
4. Viswanathan V., Laha T., Balani K. et al. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques // *Materials Science and Engineering: R*. 2006. Vol. 54 (5). P. 121–285.
5. Довбыш В.М., Забеднов П.В., Зленко М.А. Аддитивные технологии и изделия из металла. URL: http://nami.ru/upload/AT_metall.pdf (дата обращения: 08.10.2019).

6. Frazier W.E. Metal Additive Manufacturing: A Review // Journal of Materials Engineering and Performance. 2014. Vol. 23(6). P. 1917–1928.
7. Emmelmann C., Kranz J., Herzog D., Wycisk E. Laser Additive Manufacturing of Metals, Laser Technology in Biomimetics // Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering. 2013. P. 143–162.
8. Kumar S., Kruth J.-P. Composites by rapid prototyping technology // Materials and Design. 2010. Vol. 31. P. 850–856.
9. Song B., Dong S., Coddet C. Rapid in-situ fabrication of Fe/SiC bulk nanocomposites by selective laser melting directly from a mixed powder of micro-sized Fe and micro-sized SiC // Scripta Materialia. 2014. Vol. 75. P. 90–93.
10. Dadbakhsh S., Hao L., Jerrard P.G.E., Zhang D.Z. Experimental investigation on selective laser melting behaviour and processing windows of in situ reacted Al/Fe₂O₃ powder mixture // Powder Technology. 2012. Vol. 231. P. 112–121.
11. Simchi A., Godlinski D. Effect of SiC particles on the laser sintering of Al–7Si–0.3Mg alloy // Scripta Materialia. 2008. Vol. 59. No. 2. P. 199–202.
12. Singha S.S., Royb D., Mitraa R. et al. Studies on laser sintering of mechanically alloyed Al50Ti40Si10 composite // Materials Science and Engineering: A. 2009. Vol. 501. No. 1–2. P. 242–247.
13. Gua D., Meiners W. Microstructure characteristics and formation mechanisms of in situ WC cemented carbide based hardmetals prepared by Selective Laser Melting // Materials Science and Engineering: A. 2010. Vol. 527. No. 29–30. P. 7585–7592.
14. Gu D., Shen Y., Lu Z. Preparation of TiN–Ti₅Si₃ in-situ composites by Selective Laser Melting // Materials Letters. 2009. Vol. 63. No. 18–19. P. 1577–1579.
15. Gu D., Wang Z., Shen Y. et al. In-situ TiC particle reinforced Ti–Al matrix composites: Powder preparation by mechanical alloying and Selective Laser Melting behavior // Applied Surface Science. 2009. Vol. 255. No. 22. P. 9230–9240.
16. Zhang D., Cai Q., Liu J., He J., Li R. Microstructural evolution and formation of selective laser melting W–Ni–Cu composite powder // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2013. Vol. 67. P. 2233–2242.
17. Biedunkiewicz A., Biedunkiewicz W., Figiel P., Grzesiak D. Preparation of stainless steel–TiC composite by selective laser melting // Chemike Listy. 2011. Vol. 105. P. 773–774.
18. Ghosh S.K., Saha P., Kishore S. Influence of size and volume fraction of SiC particulates on properties of ex situ reinforced Al–4.5Cu–3Mg metal matrix composite prepared by direct metal laser sintering process // Materials Science and Engineering: A. 2010. Vol. 527. No. 18–19. P. 4694–4701.
19. Низкотемпературная плазма / под ред. М.Ф. Жукова. Новосибирск: Наука, 1999. Т. 17: Электродуговые генераторы термической плазмы. 712 с.
20. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука, 1980. 360 с.
21. Tsvetkov Yu.V. Plasma metallurgy. Current state, problems and prospects // Pure and Applied Chemistry. 1999. Vol. 71. No. 10. P. 1853–1862.
22. Алексеев Н.В., Гречиков М.И., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Управление дисперсностью металлических порошков, получаемых в процессах плазменного восстановления // Физика и химия обработки материалов. 1997. №6. С. 54–60.
23. Алексеев Н.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Синтез нанопорошков карбонитрида титана при взаимодействии тетрахлорида титана с углеводородно-воздушной плазмой // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. №3. С. 238–242.
24. Алексеев Н.В., Балихин И.Л., Куркин Е.Н. и др. Формирование ультрадисперсного порошка оксида алюминия в условиях ограниченной струи воздушной плазмы // Физика и химия обработки материалов. 1994. №4–5. С. 72–78.
25. Алексеев Н.В., Агафонов К.Н., Куркин Е.Н. и др. Синтез наночастиц оксида алюминия при окислении металла в потоках термической плазмы // Физика и химия обработки материалов. 1997. №3. С. 33–38.

26. Плазменная установка для получения нанопорошков: пат. 2311225. Рос. Федерация. №2006110838/15; заявл. 05.04.06; публ. 27.11.07.
27. Котляров В.И., Бешкарев В.Т., Карцев В.Е. и др. Получение сферических порошков для аддитивных технологий на основе металлов IV группы // Физика и химия обработки материалов. 2016. №2. С. 63–70.
28. Цветков Ю.В., Самохин А.В., Фадеев А.А. и др. Сфероидизация металлических порошков в термической плазме электродугового разряда // Технология легких сплавов. 2016. №2. С.19–24.
29. Котляров В.И., Бешкарев В.Т., Южакова Е.А. и др. Пути повышения качества порошков на основе титана для аддитивных технологий // Сб. докл. III Всерос. науч.-технич. конф. «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». М.: ВИАМ, 2016. С. 18.
30. Котляров В.И., Бешкарев В.Т., Карцев В.Е. и др. Получение порошков на основе титана для аддитивных технологий // Сб. докл. II Междунар. конф. «Аддитивные технологии: настоящее и будущее». М.: ВИАМ, 2016. С. 2.
31. Попович А.А., Разумов Н.Г., Григорьев А.В. и др. Получение порошка сплава Nb–16Si методом механического легирования и сфероидизации в термической плазме электродугового разряда для аддитивных технологий // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2017. Т. 3. С. 32–40.
32. Фадеев А.А. Сфероидизация порошка нержавеющей стали в термической плазме электродугового разряда // Сб. докл. XIII Рос. ежегод. конф. молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М.: ИМЕТ РАН, 2016. С. 243–245.
33. Способ получения узкофракционных сферических порошков из жаропрочных сплавов на основе алюминидов никеля: пат. 2681022 Рос. Федерация. №2018123137; заявл. 26.06.18; публ. 01.03.19.
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 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
35. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
36. Оспенникова О.Г., Подъячев В.Н., Столянков Ю.В. Тугоплавкие сплавы для новой техники // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №10 (46). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5.
37. Каблов Е.Н., Бунтушкин В.П., Базылева О.А. Конструкционные жаропрочные материалы на основе соединения Ni₃Al для деталей горячего тракта ГТД // Технология легких сплавов. 2007. №2. С. 75–80.
38. Оспенникова О.Г., Базылева О.А., Евгенов А.Г., Аргинбаева Э.Г., Туренко Е.Ю. Микроструктурные и фазовые превращения в интерметаллидном сплаве на основе Ni₃Al после воздействия термической обработки и горячего изостатического прессования // Авиационные материалы и технологии. 2016. №S1. С. 36–43. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-36-43.

УДК 678.8

Е.Д. Колпачков¹, А.П. Петрова¹, А.О. Курносов¹, И.И. Соколов¹

МЕТОДЫ ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ ПКМ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36

Представлены основные методы формования изделий авиационного назначения из полимерных композиционных материалов (ПКМ). Для анализа представленных методов предложена классификация, которая основана на принципе разделения на препреговые, безпрепреговые и прочие методы. Проанализированы отличительные особенности данных методов, рассмотрены основные технологические параметры, представлены схемы проведения процессов, а также схемы формующего оборудования, приведены основные преимущества и недостатки.

Ключевые слова: ПКМ, изделия авиационного назначения, методы переработки ПКМ, композиционные материалы.

E.D. Kolpachkov¹, A.P. Petrova¹, A.O. Kurnosov¹, I.I. Sokolov¹

METHODS OF MOLDING AVIATION PRODUCTS FROM PCM (review)

This paper presents the basic methods of molding aviation products from polymer composite materials (PCM). For the analysis of the presented methods, a classification is proposed, which is based on the principle of separation into prepreg, non-prepreg, and other methods. The distinctive features of these methods are analyzed, the main technological parameters are considered, the process flow diagrams are presented, as well as the molding equipment circuits, the main advantages and disadvantages are given.

Keywords: PCM, product aviation purpose, methods of processing of polymer PCM, composite materials.

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

Введение

Новые требования, предъявляемые к технологическим и эксплуатационным характеристикам материалов, используемых в технике авиационного назначения, заставляют инженеров-технологов и материаловедов искать новые нетривиальные подходы к созданию технологий изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1–4]. Первый патент на полимерный материал, упрочненный волокнистым наполнителем, был выдан в 1909 г. и защищал интеллектуальную собственность в части, касающейся введения хлопчатобумажной ткани в качестве армирующего наполнителя в фенолформальдегидные смолы. Но наука и техника развивались, и уже в 1935 г. были запатентованы ПКМ на основе стекловолокон. Спустя два десятилетия было обнаружено, что материалы, имеющие в составе надмолекулярной структуры кристаллы игольчатой формы, имеют чрезвычайно высокую прочность – более 10000 МПа, на основании этого были получены первые угольные и борные волокна для армирования полимерных материалов [5]. В настоящее время перечень материалов – таких как связующие,

наполнители, адгезионные агенты, функциональные добавки и др. – многообразен и при правильном сочетании позволяет создавать неметаллические материалы с разнообразным набором характеристик.

Однако на данном этапе возникают проблемы, решение которых находится не в области принципов создания ПКМ, а именно в сфере технологии производства. Это обусловлено тем, что не все материалы, способные демонстрировать определенный набор параметров, могут перерабатываться по одной и той же технологии. Это проявляется в совокупности технологических свойств исходных компонентов, которые входят в состав полимерных материалов. Под этими свойствами в данном случае могут подразумеваться вязкость связующего при температуре формования, температура отверждения, время гелеобразования и др. Например, с помощью одних способов формования невозможно создать необходимое давление в системе питания для перекачки связующего в необходимом количестве или конфигурация оснастки не позволяет создать оптимальный температурный профиль для наиболее эффективного протекания отверждения.

В данную проблему вносит свой вклад также тот факт, что некоторые процессы переработки неметаллических материалов не могут удовлетворить требований к конечному продукту. В качестве примера можно привести технологию пропитки под давлением RTM (Resin Transfer Moulding) и ее производную VARTM (Vacuum Assisted), в последнем случае для уменьшения пористости изделия непосредственно перед введением связующего осуществляют вакуумирование для удаления воздуха.

Следует отметить также такую важную составляющую проблематики при формовании изделий из ПКМ, как продолжительность процесса и его трудоемкость. В качестве примера можно привести разновидность способа пропитки под давлением. Для решения проблемы снижения длительности технологического цикла пропитки и увеличения производительности разработан способ SMRIM (Sequential Multiport Resin Injection Molding) [6]. Основные отличия заключаются в применении многоточечного впрыска связующего и автоматизации этой операции, что в конечном счете позволило снизить продолжительность пропитки с 1 ч до 6 мин [6].

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что при постановке задачи создания новых агрегатов и узлов из неметаллических материалов всегда возникают вопросы: «Из чего делать?» и «Как делать?». В результате ответы на эти вопросы явились толчком для развития неметаллического материаловедения и технологии производства ПКМ авиационного назначения.

Классификация методов формования изделий из ПКМ

В настоящее время методы формования изделий авиационного назначения из ПКМ можно разделить на препреговые и безпрепреговые (или прямые процессы – Direct Process) [7].

Особенностью первых является то, что перед формованием непосредственно самого изделия требуется трудо- и энергозатратный технологический процесс получения полуфабриката препрега – тканого или нетканого наполнителя, пропитанного связующим. На втором этапе полученный препрег раскраивается под необходимые размеры, выкладывается в оснастку и затем формуется. К данному способу переработки можно отнести прессование и автоклавное формование [8].

При использовании безпрепреговой технологии стадии совмещения наполнителя и связующего, а также формования происходят за одну технологическую операцию, что по сравнению с препреговой технологией наиболее эффективно с точки зрения энерго- и трудозатрат. К данному методу можно отнести следующие технологии формования: RFI, RTM и инфузию [9].

Препреговые технологии формования

Прессование

Прессование является одним из старейших методов формования реактопластов и остается актуальным до настоящего времени [10]. Для изготовления изделий авиационного назначения, как правило, применяется метод прямого горячего прессования. Суть метода заключается в следующем: предварительно изготовленный препрег раскраивается под параметры формуемого изделия, выкладывается в формующую оснастку и исполнительный механизм метода прессования (пуансон) воздействует на материал, расположенный в оснастке, в результате чего происходит формование [7]. После придания формы изделия необходимо отвердить. Для этого используется формующая оснастка с обогревом. На рис. 1 представлена фотография гидравлического вулканизационного пресса, используемого для формования изделий из ПКМ во ФГУП «ВИАМ».



Рис. 1. Гидравлический вулканизационный пресс

К технологическим параметрам процесса можно отнести температуру формования, давление прессования и продолжительность выдержки под давлением.

Температура процесса в первую очередь зависит от температуры, при которой связующее переходит в вязкотекучее состояние, и конечной температуры отверждения связующего. В связи с этим процесс формования может протекать при постоянной температуре или по ступенчатой схеме; то же самое касается и давления прессования – в зависимости от характеристик связующего процесс может проходить при постоянном давлении или с периодическим изменением в процессе прессования. Следует также отметить, что для получения низкой пористости материала необходимо применение цикла подпрессовки для удаления летучих компонентов, выделяющихся из исходной композиции, и газообразных продуктов реакции.

Продолжительность выдержки под давлением оказывает влияние на свойства конечного продукта [11], так как после выкладки формуемого пакета в оснастку, его обогрева и воздействия давления связующее переходит из высоковязкого состояния в низковязкое, а затем вследствие воздействия температуры отверждается. В связи с изменениями физических состояний связующего необходимо, чтобы претерпевая все эти состояния, материал находился под давлением прессования в течение оптимального для этого материала времени. Соблюдение этого условия позволяет получать изделия с высокой точностью линейных размеров и равномерным распределением свойств по объему изделия. Следует также отметить, что для наиболее точной оценки продолжительности выдержки под давлением необходимо учитывать такие технологические параметры исходных компонентов, как вязкость связующего (η) и коэффициент проницаемости

армирующего наполнителя. Вязкость связующего – величина, зависящая от температуры, в связи с чем необходимо учитывать этот факт при расчете продолжительности выдержки под давлением. В свою очередь, коэффициент проницаемости зависит от текстильной структуры армирующего наполнителя и необходимо учитывать, что его величина будет изменяться в зависимости от используемого количества слоев волокнистого материала. После процесса отверждения связующего необходимо выдержать некоторое время изделие в закрытой оснастке под давлением для релаксации внутренних напряжений и фиксации формы изделия.

В настоящее время в качестве примеров изделий авиационного назначения, изготовленных методом прессования, можно привести обшивки хвостовых отсеков лопастей несущих винтов вертолетов, а также радиопрозрачные обтекатели различных летательных аппаратов.

К достоинствам данного метода можно отнести:

- относительную простоту технологического процесса;
- небольшое количество инструмента и расходных элементов, а также относительно невысокую стоимость оборудования в сравнении с конкурирующими технологиями.

К недостаткам данного метода можно отнести:

- низкую производительность процесса;
- ограничения по ассортименту изготавливаемых изделий в связи со сложностью формования узлов и агрегатов с многопрофильной поверхностью.

Автоклавное формование

Для получения изделий с высокими физико-механическими характеристиками, высокой точностью линейных размеров и сложным профилем поверхности наиболее часто применяется метод автоклавного формования [12]. Несмотря на то что автоклавный метод позволяет получать изделия со сложной конфигурацией, линейные размеры конечного продукта зависят от доступного внутреннего рабочего объема автоклава.

Суть метода автоклавного формования заключается в выкладке предварительно раскроенного препрега в форму, которую затем помещают в вакуумный мешок и откачивают воздух. За счет вакуумирования мешка с препрегом происходит частичное удаление летучих компонентов и воздушных включений, что обеспечивает низкую пористость получаемого изделия и равномерность его свойств в объеме. Далее вакуумированный мешок с формирующей оснасткой подается во внутреннее пространство автоклава. При сохранении разрежения внутри вакуумного мешка в рабочем пространстве автоклава создается избыточное давление (до 3,0 МПа) и повышенная температура (до 380°C) [10]. Необходимо отметить, что для формования изделий при температуре >180°C целесообразно применять азот вместо воздуха для предотвращения возгорания. На рис. 2 представлена фотография автоклава, используемого для формования изделий из ПКМ во ФГУП «ВИАМ».



Рис. 2. Автоклав для формования изделий из ПКМ

Из основных технологических параметров в данном случае можно выделить давление и температуру формования. Что касается температуры, то она определена природой связующего и должна во время цикла формования соответствовать температуре отверждения связующего. Давление должно определяться исходя из требований к конечному продукту, а также из качественного и количественного состава формируемых компонентов, которые напрямую влияют на вязкость, скорость пропитки связующим и др. [13, 14].

Формующая оснастка состоит из двух составляющих: нижней части, которая представляет собой металлическую или композитную оправку, которая способна задавать геометрическую форму, и верхней, которая является совокупностью слоев различных функциональных полимерных пленок, непосредственно формируемой заготовки и, если это необходимо, цулаг из металла или композита. Под функциональными пленками в данном случае подразумевается совокупность теплоизолирующих, герметизирующих, впитывающих, дренажных и антиадгезионных (разделительных) слоев [15]. Все эти слои подбираются исходя из условия, что они должны сохранять способность выполнять свои функции при условиях формования: давлении, температуре и продолжительности. На рис. 3 представлены фотографии процесса выкладки ленты препрега [15].



Рис. 3. Роботизированный комплекс Coriolis Composites для автоматизированной выкладки углеволокна [15]

Если говорить о примерах изделий, изготавливаемых автоклавным формованием, применяемых в авиации, то в настоящее время одним из наиболее показательных примеров является изготовление элементов механизации крыла самолета МС-21.

К достоинствам данного метода можно отнести возможность создавать высокое и равномерное давление на изготавливаемое изделие, что позволяет получать изделия из ПКМ с равномерным распределением свойств в объеме материала, а к недостаткам – высокие трудо- и энергозатраты, высокую стоимость оборудования, большое количество расходных материалов, а также их высокую стоимость, что неприемлемо в масштабах мелкосерийного производства.

Методы автоматизированной выкладки ленты (ATL) и автоматизированной выкладки волокон (AFP)

Как рассматривалось ранее, при автоклавном методе формования на формующую оснастку вручную выкладывали слои раскроенного препрега. Применение ручного труда повышает риск наличия брака в конечном продукте и значительно снижает производительность процесса в связи с увеличением использования ручного труда. Наличие ручного труда также затрудняет производство крупногабаритных изделий из ПКМ.

Для решения этой задачи при использовании современного научно-технического потенциала в области машиностроения и программирования разработаны технологии автоматизированной выкладки ленты ATL (Automated Tape Laying) и автоматизированной выкладки волокон AFP (Automated Fiber Placement) [15]. Использование данных технологий позволило повысить качество получаемых изделий, значительно снизить трудоемкость процесса производства и повысить воспроизводимость процесса.

Суть обоих методов заключается в том, что на формующую оснастку происходит выкладка роботом ленты препрега (ATL) или пропитанных волокон (AFP). После окончания процесса формующую оснастку с уложенным в ней препрегом отправляют в автоклав для отверждения связующего и конечной фиксации формы изделия.

Возможность применения данных технологий зависит от геометрических параметров конечного изделия [16]. Если необходимо отформовать крупногабаритное изделие с простой геометрической формой поверхности, то наиболее подходящим способом будет выкладка ленты, так как это способствует значительному росту производительности (рис. 4). Если необходимо отформовать изделие со сложной геометрической формой поверхности, то оптимальным будет являться метод выкладки волокон, так как за счет меньшей выкладываемой площади поверхности будет минимизироваться вероятность образования складок и замятий.

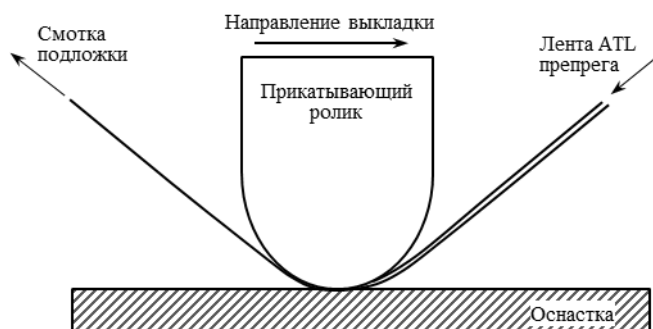


Рис. 4. Упрощенная схема процесса автоматизированной выкладки ленты [17]

Поскольку при использовании данных технологий главным фактором является прилипание препрега к оснастке, то к основным технологическим параметрам процесса можно отнести скорость выкладки, температуру и силу прижима. Все эти параметры напрямую связаны со свойствами препрега, а именно – свойствами связующего, которое должно отвечать требованиям по липкости. Соответственно, набор технологических параметров должен подбираться, исходя из природы связующего, так, чтобы поддерживать оптимальную липкость в процессе формования [18].

Что касается непосредственно изделий авиационного назначения, то методом ATL изготавливают панель кессона-киля самолета МС-21, по технологии AFP – корпус воздухозаборника двигателя ПД-14. Данную технологию также используют при формовании крыла самолета МС-21.

К достоинствам данного метода можно отнести:

- повышение производительности труда;
- снижение трудоемкости процесса;
- повышение качества изделий.

К недостаткам метода можно отнести:

- высокую стоимость оборудования;
- техническую сложность оборудования;
- высокий уровень требований, предъявляемых к используемому связующему, для достижения оптимального уровня липкости.

Безпрепреговые технологии формования

Инфузия (технология VARTM)

Одним из наиболее часто используемых прямых методов (Direct Process) [7] формования изделий из ПКМ является инфузия или вакуумная инфузия (технология VARTM). В основе метода лежит процесс пропитки армирующего наполнителя связующим, движущимся за счет разницы давления. Эту разницу давлений обеспечивает разрежение, создаваемое в вакуумном мешке, в котором находятся формующая оснастка и наполнитель, с помощью вакуумного насоса. В результате возникновения градиента давлений связующее из емкости поступает в формующую полость и равномерно пропитывает находящийся там сухой армирующий материал.

Если сравнивать данный метод с контактными методами формования, то следует отметить более высокое качество изделий вследствие меньшей пористости и равномерного содержания связующего по объему ПКМ благодаря наличию более легко контролируемых технологических параметров процесса.

Сам технологический процесс состоит из нескольких стадий: выкладка на формующую полость сухого армирующего наполнителя, а на него специальной сетки, обеспечивающей равномерное движение связующего внутри вакуумного пакета [19]. В формовочном пакете может присутствовать также разделительная ткань, отделяющая формующую часть наполнителя и связующего от самой оснастки, но при определенных требованиях она может быть заменена на антиадгезионную смазку, которой предварительно промазывают формующую оснастку. Затем, когда связующее полностью пропитало наполнитель, начинается этап отверждения связующего. Однако в связи с конструктивными особенностями оснастки невозможно обеспечить равномерный обогрев всего изделия, поэтому для обеспечения температуры отверждения термореактивной смолы формообразующую полость с наполнителем, упакованную в вакуумный мешок, до процесса пропитки помещают в тепловой шкаф. На рис. 5 представлена технологическая схема процесса вакуумной инфузии [20].

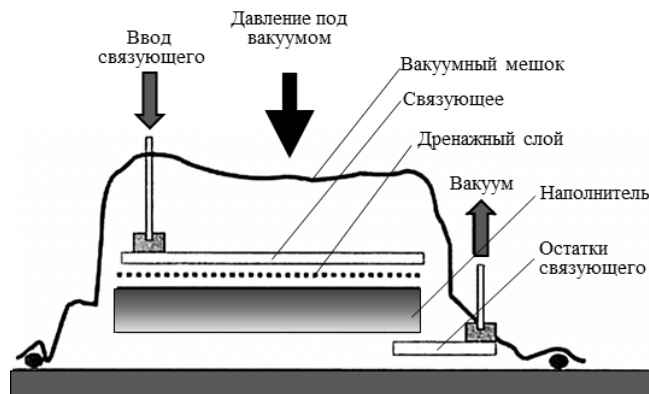


Рис. 5. Схема процесса изготовления изделий из ПКМ методом вакуумной инфузии (технология VARTM) [20]

Основными технологическими параметрами процесса являются температура и продолжительность пропитки. Как упоминалось ранее, температура процесса зависит от свойств используемого связующего и, соответственно, выбирается исходя из условий отверждения смолы. Продолжительность процесса зависит от совокупности характеристик используемых компонентов – вязкости связующего и проницаемости используемого наполнителя [20]. На рис. 6 представлена типовая схема укладки слоев в формовочном пакете для процесса вакуумной инфузии [21].

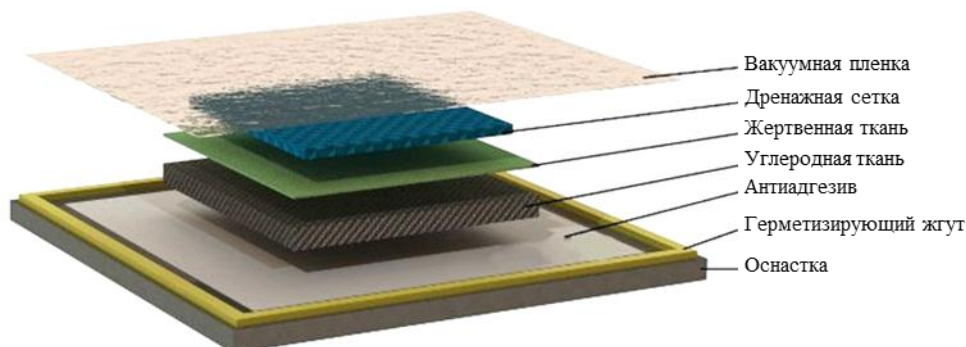


Рис. 6. Схема укладки слоев для формования методом инфузии (технология VARTM) [21]

Предварительно оценить продолжительность процесса пропитки возможно при использовании закона Дарси [20]:

$$\bar{w}_x = \frac{-k}{\mu} \left(\frac{dp}{dx} + \rho_{св} \bar{g} \right),$$

где k – эффективная проницаемость наполнителя, м^2 ; μ – динамическая вязкость связующего, $\text{Па} \cdot \text{с}$; $\rho_{св}$ – плотность связующего, кг/м^3 ; $\bar{g}$ – вектор ускорения свободного падения, м/с^2 ; p – давление, Па .

Вакуумная инфузия в целом не используется для изготовления конструктивных изделий авиационного назначения, которые должны работать при высоких нагрузках. Однако при изготовлении «черного» крыла для самолета МС-21 использована доработанная технология инфузии, т. е. VAP-процесс (Vacuum Assisted Process) формования изделий из ПКМ, основанный на вакуумной инфузии, но с использованием полупроницаемой мембраны [22]. Данная мембрана позволяет улучшать качество готового изделия за счет значительного уменьшения вероятности образования зон армирующего наполнителя, непропитанных связующим до 0,2%, и, помимо этого, за счет создания равномерно распределенного давления, позволяющего снижать разнотолщинность изделий [22]. На рис. 7 изображена технологическая схема процесса вакуумной инфузии с использованием полупроницаемой мембраны [23].



Рис. 7. Схема изготовления детали методом вакуумной инфузии с использованием полупроницаемой мембраны [23]

По сравнению с другими методами формования к достоинствам данного метода можно отнести то, что, поскольку формование происходит не в форме типа «пуансон/матрица», а в формующей полости с закрепленным на ней вакуумным мешком, не требуется разработки дорогостоящей оснастки, а также, поскольку связующее поступает за счет разрежения, не требуется специализированного оборудования для создания избыточного давления. В связи с этим данная технология значительно более экономически выгодна, чем автоклавное формование.

Недостатком данного метода является низкая точность воспроизведения геометрических размеров и физико-механических характеристик из-за формования не в закрытой форме, а под вакуумным мешком.

Пропитка под давлением (RTM)

Одной из разновидностей прямых процессов формования является пропитка под давлением RTM [7]. Суть метода заключается в выкладке сухого армирующего наполнителя на формующую полость, сборке и герметизации оснастки и подаче связующего под давлением в форму. Процесс пропитки продолжается до тех пор, пока связующее полностью не заполнит рабочее формообразующее пространство. Зафиксировать окончание данного этапа можно по наличию сплошного потока термореактивного связующего (без включения газовой фазы) в дренажной системе оснастки. Необходимо отметить, что возможно использование термореактивных композиций «холодного» отверждения [24].

Определяющим различием между методами RTM и его разновидностью VARTM является движущая сила процесса. В пропитке под давлением, как следует из названия, связующее движется за счет избыточного давления, создаваемого компрессором. При использовании метода VARTM связующее транспортируется в форму за счет создания в оснастке разрежения. Помимо этого, при использовании последнего метода не требуется оснастка по типу «пуансон/матрица» и вместо верхней жесткой плиты используется вакуумный мешок. На рис. 8 представлена технологическая схема процесса пропитки под давлением [25].

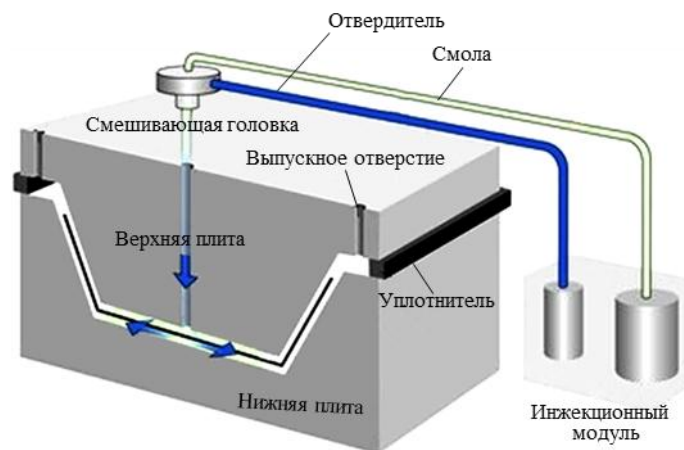


Рис. 8. Схема процесса получения изделий из ПКМ методом пропитки под давлением (RTM) [25]

К основным технологическим параметрам процесса можно отнести температурный режим, который регламентируется температурой отверждения связующего. Одним из ключевых параметров процесса также является давление подачи связующего. Оно, в свою очередь, так же как и в случае инфузионного формования, связано с проницаемостью наполнителя и вязкостью термореактивной композиции и оценивается по уравнению Дарси – см. формулу [20].

Общими достоинствами процесса являются:

- отсутствие необходимости использования дорогостоящего оборудования, как и в случае инфузии;
- возможность изготовления деталей со сложной конфигурацией поверхности;
- возможность пропитки мультиаксиальных армирующих наполнителей.

Недостатками процесса являются:

- относительная длительность процесса;
- зависимость качества конечного продукта от расположения трубок дренажной системы;
- в некоторых случаях высокая стоимость оснастки, связанная с ее конструктивной сложностью.

Пропитка пленочным связующим (RFI)

Одним из распространенных прямых методов формования изделий из ПКМ авиационного назначения является метод пропитки пленочным связующим RFI (Resin Film Infusion) [7]. Основным отличием от описанных ранее методов является то, что связующее не требуется подавать в формующую полость за счет разницы давлений, поскольку оно уже присутствует в технологическом пакете в виде пленки [26]. Еще одной особенностью данного метода также является поперечное направление движения термореактивной композиции, в отличие от методов инфузии и пропитки под давлением, в которых из-за особенностей системы подачи связующего оно распространяется в продольном направлении, проделывая больший путь, тем самым увеличивая продолжительность процесса пропитки армирующего наполнителя [26–28].

Суть метода пропитки пленочным связующим заключается в следующем:

- на формующую полость выкладываются слои предварительно раскроенного наполнителя и термореактивной композиции в виде пленки;
- подготавливается технологический пакет;
- в зависимости от требований к конечному продукту проводится формование либо в условиях разрежения в печи, либо при избыточном давлении в автоклаве. На рис. 9 изображена схема процесса пропитки пленочным связующим [26].

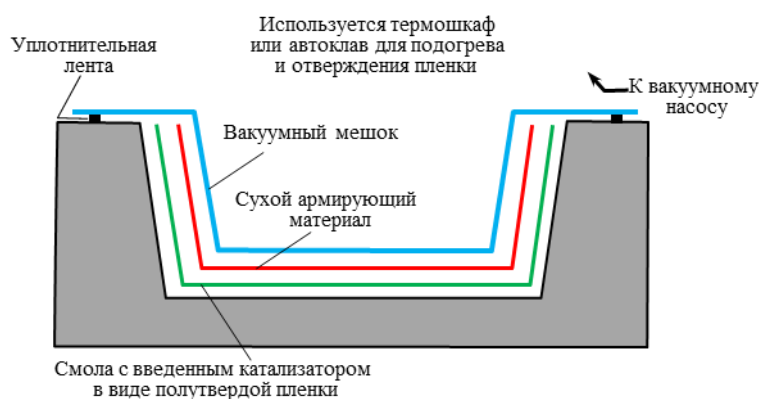


Рис. 9. Схема процесса получения изделий из ПКМ методом пропитки пленочным связующим [26]

Как и в случае с другими прямыми процессами формования, технологические параметры зависят от характеристик используемого связующего. Температура процесса пропитки зависит от реологических характеристик связующего, а температурный режим процесса формования – от температуры отверждения термореактивной композиции. Что касается продолжительности этапа пропитки, то данный параметр зависит от

реологических характеристик связующего, а также от структуры армирующего наполнителя. Оценить данный параметр представляется возможным по уравнению Дарси – см. формулу [20].

К достоинствам данного метода можно отнести возможность создавать изделия с точно заданным количеством связующего, что позволяет давать более точный прогноз по физико-механическим характеристикам получаемого продукта.

Недостатком метода RFI является строго определенные требования по реологическим характеристикам связующего, что продиктовано затрудненной проницаемостью связующим армирующих наполнителей в трансверсальном направлении, при этом терморезактивная композиция при стандартных условиях должна обладать повышенным значением вязкости для использования в качестве пленки.

Другие методы формования

В рамках рассмотрения методов формования изделий авиационного назначения из ПКМ необходимо отметить методы, однозначно не относящиеся к препреговым или безпрепреговым, а также методы формования изделий из ПКМ, которые из-за своих технологических особенностей не подходят для создания высоконагруженных конструктивных узлов и агрегатов авиационного назначения.

Намотка

Одним из методов формования изделий из ПКМ, в котором могут использоваться как заранее пропитанные связующим армирующие наполнители, так и непропитанные волокнистые наполнители, является намотка. Одной из отличительных особенностей данного метода является то, что форма конечного продукта определяется вращением произвольной образующей. Суть данного метода заключается в том, что армирующий наполнитель наматывается на вращающуюся оправку, которая определяет внутреннюю геометрическую форму получаемого изделия.

По типу совмещения наполнителя со связующим можно выделить намотку двух типов: «мокрую» и «сухую» [29].

Особенностью «мокрой» намотки является то, что армирующий материал совмещается со связующим непосредственно перед укладкой на формирующую оправку. На рис. 10 представлена фотография процесса намотки лопасти [29].



Рис. 10. Намотка лопасти [29]

При использовании «мокрой» намотки обеспечивается лучшая формуемость изделий, в связи с этим целесообразно применять данный метод для формования крупногабаритных тел вращения и сосудов, работающих под высоким давлением.

«Сухая» намотка подразумевает использование предварительно пропитанного связующим наполнителя – препрега. Это позволяет обеспечивать заданное содержание связующего, что, в свою очередь, обеспечивает стабильность физико-механических

характеристик изделия. Коэффициент трения при «сухой» намотке в 2 раза выше, чем при «мокрой», что делает возможным изготовление детали со сложной конфигурацией поверхности данным методом [30, 31].

После укладки армирующего наполнителя на формующую оправку до набора необходимой толщины оснастка отправляется в тепловую камеру для отверждения связующего и фиксации формы изделия.

Еще одной особенностью процесса намотки является наличие формующей оснастки. Оправка, на которую наматывается наполнитель, должна сохранять свою функцию, т. е. сохранять конфигурацию внутренней поверхности изделия под действием силовых и температурных воздействий в процессе намотки и отверждения. В настоящее время используют разборные, неразборные, выплавляемые, разрушаемые, надувные, выжигаемые и комбинированные оправки [32].

К технологическим параметрам метода намотки можно в первую очередь отнести непосредственно схему намотки. Под этим подразумевается рисунок укладки армирующего наполнителя, исходя из этого метод подразделяют на поперечную (кольцевую), продольную (осевую), продольно-поперечную и спиральную намотки. Среди технологических параметров также можно отметить температуру процесса, которая зависит от используемого связующего и регулирует его способность к формованию в процессе укладки наполнителя. Еще одним немаловажным параметром является усилие натяжения при укладке наполнителя, оптимальный подбор которого снижает риск образования складок, замятий или нарушения рисунка укладки.

К преимуществам данного метода можно отнести:

- высокую производительность процесса, обусловленную высокой скоростью укладки наполнителя;
- возможность формования крупногабаритных изделий, образованных телами вращения.

К недостаткам данного метода можно отнести:

- ограниченный перечень изделий, которые можно изготовить таким методом;
- высокую стоимость оборудования.

Методы контактного формования

Более простыми по аппаратно-технологическому оформлению по сравнению с рассмотренными ранее методами формования являются методы контактного формования. В основе данных методов лежит укладка наполнителя, пропитанного связующим, с использованием технологии ручной выкладки. При использовании технологии напыления в открытую форму укладывается раскроенный армирующий наполнитель, на который затем наносится связующее путем распыления [33]. На рис. 11 изображена технологическая схема процесса формования изделий из ПКМ методом ручной выкладки [34].

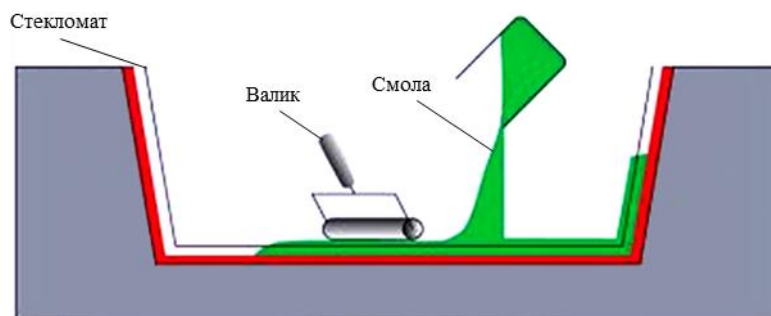


Рис. 11. Схема процесса ручной выкладки [34]

Отличительной особенностью процесса является то, что поверх разделительной пленки, которая впоследствии будет разделять отформованное изделие и форму, наносится наружный смоляной слой (гелькоут), в состав которого входит связующее и пигменты. По своей функции гелькоут формирует наружную поверхность изделия и в дальнейшем служит для защиты от воздействия климатических факторов и придания декоративных функций изделию. После нанесения наружного смоляного слоя в форму укладывают слои армирующего наполнителя (либо предварительно пропитанного связующим, либо пропитка происходит уже в форме), после чего выложенный формовочный пакет прикатывают роликом [33].

Вторым наиболее распространенным методом формования изделий из ПКМ является метод напыления. По сравнению с методом ручной выкладки он имеет отличительную особенность – наполнитель представляет собой рубленый ровинг, который дозируют вместе со связующим непосредственно в форму, после чего выложенную композицию прикатывают роликом для более равномерного распределения термореактивной смолы и удаления воздушных полостей [33]. На рис. 12 представлена фотография процесса формования корпуса лодки методом напыления [35].



Рис. 12. Формование корпуса лодки методом напыления [35]

Перечень технологических параметров строго не регламентирован и зависит от используемого связующего и требований к конечному продукту.

К преимуществам данных методов формования можно отнести:

- универсальность, заключающуюся в возможности получения изделий различных форм и размеров;
- низкую стоимость аппаратного оснащения.

К недостаткам методов можно отнести:

- отсутствие возможности точного контроля за характеристиками формирующегося изделия (содержание связующего, наличие воздушных полостей и др.);
- высокую трудоемкость;
- значительное использование ручного труда.

Заключения

На основании рассмотренных методов формования изделий из ПКМ невозможно дать однозначную оценку – какому из представленных методов отдать предпочтение, поскольку среди них отсутствуют универсальные. Подбирать наиболее оптимальный метод формования изделий из ПКМ необходимо исходя из требований к конечному продукту и наличия ресурсов.

Следует отметить, что специалистами ФГУП «ВИАМ» разработаны ПКМ, которые могут серийно изготавливаться с использованием рассмотренных методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
2. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
3. 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.
4. 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.
5. Бычков Р.А. Физика и химия материалов покрытий: учеб.-метод. пособие. М.: МГАПИ, 2004. 268 с.
6. Джоган О.М., Костенко О.П. Методы пропитки под давлением // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. 2011. №4. С. 111–125.
7. Коган Д.И. Технология изготовления полимерных композиционных материалов способом пропитки пленочными связующими: дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2011. 139 с.
8. Каллистер У., Ритвич Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры). СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 896 с.
9. Балакирев В.С., Заев А.В., Большаков А.А. и др. Автоматизированные производства изделий из композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
10. Тростянская Е.Б., Головкин Г.С., Дмитренко В.П. и др. Перспективные ПКМ и прогрессивные технологии производства из них элементов конструкции ЛА // Авиационная промышленность. 1987. №2. С. 37–42.
11. Братухин А.Г., Боголюбов В.С., Сироткин О.С. Технология производства изделий и интегральных конструкций из композиционных материалов в машиностроении. М.: Готика, 2003. 516 с.
12. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 20–26.
13. Колосов А.Е., Репелис И.А., Хозин В.Г., Клявин В.В. Пропитка волокнистых наполнителей полимерным связующим // Механика композитных материалов. 1988. №3. С. 490–496.
14. Fisher K. Autoclave quality outside the autoclave? // High-Performance Composites. 2006. Vol. 21. No. 2. P. 14–23.
15. MC-21 – лайнер с «черным» крылом // Авиация России: интернет-портал [Электронный ресурс]. URL: <http://www.aviation21.ru> (дата обращения: 18.10.2019).
16. Нелюб В.А., Гращенков Д.В., Коган Д.И., Соколов И.А. Применение прямых методов формования при производстве крупногабаритных деталей из стеклопластиков // Химическая технология. 2012. №12. С. 735–739.
17. 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. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-6-6.
18. Sloan J. ATL and AFP: defining the megatrends in composite aerostructures // High Performance Composites. 2008. Vol. 22. No. 6. P. 20–25.
19. Комаров В.А., Куркин Е.И., Кузнецов А.С. Исследование и модификация оснастки и формообразующей поверхности с целью повышения точности изготовления деталей методом вакуумной инфузии // Известия Самарского научного центра РАН. 2013. Т. 15. №6 (3). URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 05.11.2019).

20. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. и др. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №1. С. 18–26.
21. Метод вакуумной инфузии и области ее применения. Установки вакуумной инфузии // *Оборудование для создания и поддержания вакуума. Лабораторные и промышленные вакуумные системы и термическое оборудование* [Электронный ресурс]. URL: <http://www.uksim-oz.ru> (дата обращения: 18.10.2019).
22. Vacuum injection process for manufacturing fiber reinforced composite products involves evacuating second chamber causing resin to flow into preform in adjacent evacuated first chamber: pat. 10013409 DE; filed 17.03.00; publ. 23.11.00.
23. Иванов М.С., Нестерова Т.А., Платонов М.М. Полупроницаемые мембраны для процесса вакуумной инфузии ПКМ (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №2 (50). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-7-7.
24. Чурсова Л.В., Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Коган Д.И., Попов Ю.О. Особенности технологии изготовления деталей из композиционных материалов методом пропитки под давлением // *Тез. докл. Межотрасл. науч.-техн. конф. «Композиционные материалы в авиакосмическом материаловедении»*. М., 2009. С. 22–25.
25. Технологии // Компания «Современные полимерные технологии»: офиц. сайт. URL: <http://www.apotech.ru> (дата обращения: 18.10.2019).
26. Гуревич Я.М., Платонов А.А. Пленочные связующие для RFI-технологии // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV: *Материалы для авиакосмической техники*. С. 63–67.
27. Тимошков П.Н., Платонов А.А., Хрульков А.В. Пропитка пленочным связующим (RFI) как перспективная безавтоклавная технология получения изделий из ПКМ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №5. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 05.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-9-9.
28. Rudd C.D., Long A.C., Kendall K.N., Mangin C.G.E. *Liquid Moulding Technologies*. Woodhead Publishing and SAE International, 1997. P. 42–57.
29. Использование композитов в ветроэнергетике // *Экспериментальный завод композитных материалов: офиц. сайт*. URL: <http://www.ezkm.ru> (дата обращения: 18.10.2019).
30. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев А.В. и др. *Основы технологии переработки пластмасс*. М.: Химия, 2004. 600 с.
31. Холодников Ю.В. Способы изготовления изделий из композитов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2016. №6. С. 214–221.
32. Зуев А.С., Емашев А.Ю., Шайдурова Г.И. Анализ особенностей изготовления изделий из полимерных композиционных материалов методом намотки. Формообразующие оправки // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2018. №3. С. 4–11.
33. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. *Производство изделий из полимерных материалов*. СПб.: Профессия, 2004. 464 с.
34. Метод ручной выкладки (контактное формование) // *Научно-производственное предприятие «Полет»: офиц. сайт*. URL: <http://www.npppolet.ru> (дата обращения: 18.10.2019).
35. Технологии // Компания «Empire-boats»: офиц. сайт. URL: <http://www.empire-boats.ru> (дата последнего обращения 18.10.2019).

УДК 678.8

А.В. Коваленко¹, Н.К. Сидельников¹, И.И. Соколов¹, К.О. Тундайки¹**СФЕРОПЛАСТИК С РЕГУЛИРУЕМОЙ ВЯЗКОСТЬЮ
ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ УЧАСТКОВ СОТОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-37-43

Проведены исследования, направленные на получение заполнителя-сферопластика с регулируемой вязкостью для заполнения участков многослойных сотовых конструкций на основе эпоксидного олигомера, совместимого по химической природе и режимам переработки с материалами обшивки из полимерных композиционных материалов. Исследованы реологические характеристики полимерной основы сферопластика в зависимости от содержания модифицирующей добавки – толулنديизоцианата. Установлено влияние содержания и характеристик дисперсных наполнителей на реологические и физико-механические свойства сферопластика. Показано, что разработанные материалы соответствуют по уровню свойств зарубежным материалам-аналогам.

Ключевые слова: сферопластик, полимерный заполнитель, полимерный композиционный материал, сотовый заполнитель, регулируемая вязкость, сотовые конструкции.

A.V. Kovalenko¹, N.K. Sidelnikov¹, I.I. Sokolov¹, K.O. Tundaykin¹**SPHEROPLASTIC WITH ADJUSTABLE VISCOSITY
FOR FILLING SECTIONS OF HONEYCOMB STRUCTURES**

Studies have been conducted to obtain a filler-spheroplastic with adjustable viscosity for filling areas of multilayer honeycomb structures based on an epoxy oligomer, compatible with the chemical nature and processing modes of cladding materials made of polymer composite materials. The rheological characteristics of polymer bases spheroplastic depending on the content of the modifying additives – tolulendiisocyanate. The influence of the content and characteristics of dispersed fillers on the rheological and physico-mechanical properties of spheroplastic was established. It is shown that the developed materials correspond.

Keywords: spheroplastic, polymer fill, PCM, honeycomb fill, adjustable viscosity, honeycomb structures.

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

Введение

Применение полимерных материалов в авиастроении обусловлено их низкой плотностью, сохранением высоких механических и специальных характеристик в различных условиях эксплуатации, вариабельностью состава и строения, что позволило расширить диапазон технических свойств. Существенный вклад в области полимерных материалов внесли работы ФГУП «ВИАМ» [1–4].

Перед современной авиационной промышленностью стоят важные задачи по повышению качества изготовления конструкций изделий авиационной техники, улучшению их эксплуатационных характеристик, а также повышению их весовой эффективности [5].

В настоящее время эффективным методом снижения массы авиационных изделий является замена традиционных конструкций сотовыми. При этом возникает необходимость упрочнения сотовых конструкций, установки в них различного крепежа и т. п. Широкое распространение получило заполнение полостей и торцов сотовых конструкций, крепления закладных элементов (втулок, фитингов и др.) полимерными сферопластиками [6]. Сферопластики – легкие полимерные композиции на основе, как правило, эпоксидных или фенольных связующих, где в роли основного наполнителя используются полые микросферы (в основном стеклянные). В составе сферопластиков используют также целевые добавки – высокодисперсные порошкообразные наполнители, пигменты, антипирены и т. п. [7].

Разработкой и производством полимерных сферопластиков для авиастроения занимаются как в России, так и за рубежом. Композиции сферопластиков отверждаются либо при комнатной, либо при повышенных температурах и отличаются по ряду физико-механических и специальных свойств.

Сферопластик, помимо обеспечения процесса соединения элементов сотовых конструкций, участвует в восприятии и передаче действующих нагрузок, сохраняя заданный уровень прочности и долговечности соединения [8, 9].

Широкие перспективы открывает использование полимерных сферопластиков на основе новых высокопрочных связующих в составе многослойных конструкций с обшивками из угле- или стеклопластика, обладающих высоким уровнем физико-механических, диэлектрических и теплофизических характеристик в различных условиях эксплуатации, в том числе при воздействии высоких температур и в условиях повышенной влажности [10–12].

Все большее распространение приобретает технология совмещенного формования обшивок из полимерных композиционных материалов (ПКМ) с сотовым наполнителем со сферопластиком за один технологический цикл, что позволяет существенно повысить энергоэффективность и снизить трудоемкость процесса изготовления конструкций [12].

В зависимости от конкретных особенностей конструкций требуется применение сферопластика с регулируемыми характеристиками. В связи с этим возникает необходимость разработки новых сферопластиков с повышенным комплексом технологических и физико-механических характеристик, регулируемых с учетом конкретных особенностей применения.

Анализ отечественных сферопластиков показал, что существует необходимость создания материала, который будет обладать комплексом заданных технологических и физико-механических свойств, обеспечивать высокую энергоэффективность и низкую трудоемкость процесса изготовления, возможность регулирования реологических свойств материала, совместимость по режимам переработки с препрегами ПКМ [13, 14] и не уступать по своим характеристикам применяемым зарубежным аналогам.

Во ФГУП «ВИАМ» разработан полимерный сферопластик марки ВПЗ-21 с регулируемой вязкостью, совместимый по химической природе и режимам переработки с материалами обшивки из ПКМ [15] для заполнения участков многослойных сотовых конструкций – например, конструкций механизации крыла самолета.

Материалы и методы

Для изготовления сферопластика применяли следующие компоненты: эпоксидный олигомер – полимерная основа сферопластика; толуилендиизоцианат (ТДИ) и изофорондиамин – для придания полимерной основе требуемых реологических параметров; отвердитель – дициандиамид (ДЦДА); катализатор; дисперсные наполнители: полые стеклянные микросферы и аэросил для получения сферопластика с регулируемыми реологическими и физико-механическими характеристиками.

Результаты и обсуждение

Исследованы реологические свойства эпоксидного олигомера в зависимости от температуры синтеза, содержания ТДИ и температуры определения показателей вязкости (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость вязкости эпоксидного олигомера от содержания толуилдидиизоцианата (ТДИ)

Содержание ТДИ, %	Температура синтеза, °C	Вязкость, Па·с, при температуре, °C		
		60	70	100
6	120	7,2	2,8	0,8
6,5	120	29,5	8,9	0,8
7	120	36,1	11,3	0,9
7,5	120	41,9	11,9	1,1
8	120	48,7	12,3	1,2

Установлено, что при температуре проведения синтеза 120°C и увеличении содержания ТДИ с 6 до 8% (по массе) вязкость связующего при 60 и 70°C увеличивается, при повышении температуры определения вязкости до 100°C показатели вязкости становятся близкими по значению.

Поскольку одними из основных задач при изготовлении сферопластика являются повышение энергоэффективности и снижение трудоемкости процесса его производства, определены оптимальные параметры изготовления полимерной основы, установленные в ходе исследования, – температура синтеза связующего 120°C, содержание ТДИ в количестве 6% (по массе). Полученные результаты позволяют добиться необходимых реологических характеристик при динамическом нагревании полимерной основы (вязкость <5 Па·с), что обеспечивает возможность дальнейшего введения необходимого количества дисперсных наполнителей.

Сферопластик с регулируемой вязкостью можно получить путем варьирования в его составе содержания дисперсного наполнителя аэросила (неорганического модификатора реологических характеристик). Данный наполнитель позволяет получить композицию с требуемыми свойствами различной консистенции: заливочный и пастообразный (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость вязкости сферопластика от концентрации аэросила

Свойства	Значения свойств сферопластика с наполнителем	
	тип 1 (заливочный)	тип 2 (пастообразный)
Плотность, г/см ³	0,70	0,67
Вязкость при 25°C, Па·с	70 (содержание аэросила 1%)	1200 (содержание аэросила 5%)

В результате проведенных исследований установлено, что условным переходом от вязкотекучего в пастообразное состояние сферопластика является вязкость ~600 Па·с при 25°C.

В качестве дисперсного наполнителя использованы полые стеклянные микросферы. Применение полых стеклянных микросфер обусловлено их доступностью и комплексом высоких физико-механических свойств. С помощью данного наполнителя также возможно регулирование реологических параметров сферопластика (табл. 3) [16].

Таблица 3

Свойства сферопластика с различным содержанием полых стеклянных микросфер

Условный номер образца	Состав сферопластика, %		Вязкость при 80°C, Па·с	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа	Температура стеклования, °C
	связующее	сферы стеклянные				
1	90	10	183	0,86	63,7	138,5
2	80	20	385	0,63	54,0	139,3
3	75	25	1430	0,50	50,4	138,9

Исследование свойств образцов сферопластика показало, что вязкость сферопластика можно регулировать в зависимости от содержания в его составе микросфер – изменение вязкости в диапазоне от 183 до 1430 Па·с. Увеличение содержания микросфер с 10 до 25% (по массе) приводит к значительному уменьшению плотности материала – с 0,86 до 0,50 г/см³, при одновременном уменьшении значений прочностных характеристик при сжатии с 63,7 до 50,4 МПа.

Экспериментальным путем установлено, что использование системы содержащей 20–25% стеклянных микросфер и аэросила до 5% (по массе), позволяет получить сферопластик с регулируемой вязкостью, низкой плотностью и высокими прочностными характеристиками.

В данной работе проводили исследования реологических и термомеханических свойств сферопластика в зависимости от температуры и продолжительности синтеза (табл. 4).

Таблица 4

Реологические и термомеханические свойства сферопластика

Условный номер образца	Температура синтеза, °C	Продолжительность синтеза, мин	Вязкость сферопластика при 80°C, Па·с	Температура стеклования сферопластика, °C
1	70	30	390	139,2
2	80	30	382	137,8
4	90	30	385	139,3
6	100	30	890	137,6

Установлено, что, при температуре смешения компонентов сферопластика до 90°C, температура и продолжительность синтеза не оказывают существенного влияния на вязкость сферопластика и его температуру стеклования (137–139°C), так как происходит физико-химический процесс гомогенизации компонентов без протекания химической реакции в массе. Изготовление сферопластика при температуре 100°C приводит к значительному увеличению вязкости системы (890 Па·с), что значительно усложняет процесс его изготовления. При температуре 90°C смешение компонентов происходит при меньших нагрузках на оборудование вследствие более низкой вязкости композиции.

С целью оптимизации характеристик материала произведена замена толуолдиизоцианата на циклоалифатический амин (изофорондиамин), что позволило не только увеличить срок хранения готового сферопластика, но и существенно повысить прочность при сжатии отвержденного сферопластика (табл. 5).

В результате проведенной работы осуществлен выбор параметров и определены соотношения компонентов заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-21. Разработанный сферопластик представляет собой двухкомпонентную систему: эпоксидная основа и отверждающая система; изготавливается двух типов: заливочный и пастообразный.

Таблица 5

**Сравнение свойств сферопластиков, изготовленных с применением
изофорондиамин и толуолдиизоцианата**

Свойства	Значения свойств для сферопластика с применением			
	изофорондиамин		толуолдиизоцианата	
	тип 1 (заливочный)	тип 2 (пастообразный)	тип 1 (заливочный)	тип 2 (пастообразный)
Плотность, г/см ³	0,65	0,62	0,70	0,67
Прочность при сжатии при температуре 20°C, МПа	82	71	65	54
Температура стеклования отвержденного сферопластика, °C	134	133	139	137

Физико-механические свойства сферопластика марки ВПЗ-21 представлены в табл. 6.

Таблица 6

**Физико-механические свойства сферопластика марки ВПЗ-21
в сравнении с зарубежными аналогами**

Свойства	Значения свойств сферопластика			
	марки ВПЗ-21		фирмы Huntsman марки	
	тип 1 (заливочный)	тип 2 (пастообразный)	Еросаст 1656-А/В	Еросаст 1661
Температура отверждения сферопластика, °C	130	130	120	180
Плотность, г/см ³	0,64–0,65	0,61–0,63	0,80	0,60
Прочность при сжатии при 20°C, МПа	74–84	67–76	55	60

Сферопластик марки ВПЗ-21 применен при изготовлении конструктивно-подобного образца многослойной (сотовой) конструкции (рис. 1) с заполнителем АМг2-Н-2.5-30, обшивками на основе препрега углепластика марки ВКУ-45/УМТ-3К.РТН и препрега стеклопластика марки ВПС-53/120. Совмещение обшивок из ПКМ и сотового заполнителя проводили с использованием клея на основе клеевого связующего ВСК-48 (рис. 2) [17, 18].

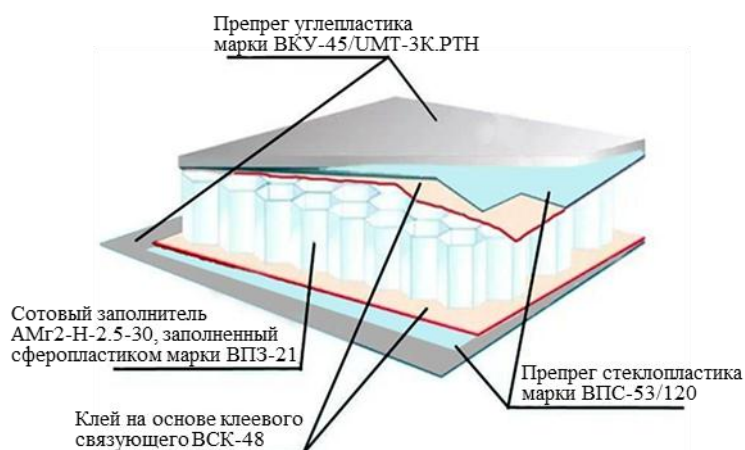


Рис. 1. Схема изготовления конструктивно-подобных образцов многослойных (сотовых) конструкций из ПКМ, заполненных сферопластиком марки ВПЗ-21

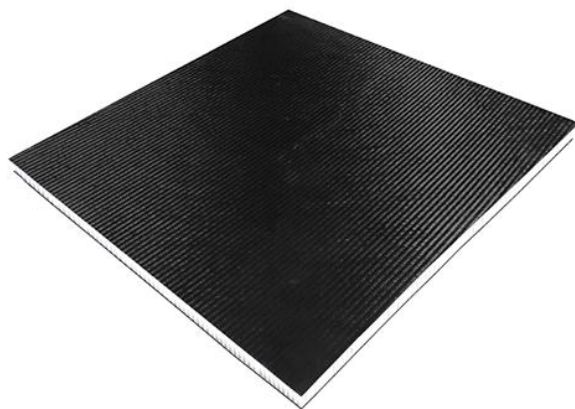


Рис. 2. Образец сотовой конструкции со сферопластиком

Установлено, что при изготовлении конструктивно-подобных образцов наблюдается однородность заполнения сот сферопластиком ВПЗ-21. Прочность при сжатии образцов, вырезанных из конструктивно-подобных образцов, составила:

- 24 МПа (среднее значение) – для незаполненных участков;
- 115 МПа (среднее значение) – для участков, заполненных сферопластиком.

Заключения

1. Установлено, что температура синтеза 120°C, содержание ТДИ в количестве 6% (по массе) и вязкость полимерной основы сферопластика до 5 Па·с в диапазоне температур 70–100°C позволяют получить требуемые реологические характеристики полимерной основы сферопластика для введения дисперсных наполнителей.

2. Установлена зависимость вязкости сферопластика от содержания высокодисперсного наполнителя – аэросила, которое варьируется от 1 (для заливочного сферопластика) до 5% (по массе) – для пастообразного сферопластика.

3. Установлено, что содержание полых стеклянных микросфер 10–25% (по массе) в системе позволяет получить сферопластик с регулируемой вязкостью – от 183 до 1430 Па·с, плотностью 0,86–0,50 г/см³ и прочностью при сжатии 63,7–50,4 МПа.

4. Разработан состав и технология изготовления сферопластика марки ВПЗ-21 с регулируемой вязкостью для совместного формования с препрегами ПКМ разработки ФГУП «ВИАМ», предназначенный для заполнения участков многослойных сотовых конструкций изделий авиационной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н. 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.
4. Каблов Е.Н. Материалы – основа любого дела // Деловая слава России. 2013. №2. С. 4–9.
5. Костюков В.И. Применение конструкционных пластмасс в производстве летательных аппаратов. М.: Машиностроение, 1971. С. 192–196.
6. Захаров А.Г., Аношкин А.Н., Копьев В.Ф. Исследование новых видов наполнителей из полимерных композиционных материалов для многослойных звукопоглощающих конструкций // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Сер.: Аэрокосмическая техника. 2017. №51. С. 95–103.

7. Костюков В.И. Стеклопластики на основе капиллярных стеклянных волокон и микросфер // Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков. М.: ВИАМ, 1994. С. 197–203.
8. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
9. Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Шишимиров М.В., Павлюк Б.Ф., Старостина И.В. Методы испытаний и исследований термореактивных связующих для полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №12 (72). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-62-70.
10. Соколов И.И. Сферопластики на основе термореактивных связующих для изделий авиационной техники: дис. ...канд. техн. наук. М., 2013. 127 с.
11. Кириллов В.Н., Вапиров Ю.М., Дрозд Е.А. Исследование атмосферной стойкости полимерных композиционных материалов в условиях атмосферы теплого влажного и умеренно теплого климата // Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 31–38.
12. Соколов И.И., Минаков В.Т. Сферопластики авиационного назначения на основе эпоксидных клеев и дисперсных наполнителей // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №5. С. 22–26.
13. Соколов И.И., Коган Д.И., Раскутин А.Е., Бабин А.Н., Филатов А.А., Морозов Б.Б. Многослойные конструкции со сферопластиком для изделий авиационной техники // Конструкции из композиционных материалов. 2014. №1 (133). С. 37–42.
14. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Упрочненные газонаполненные пластмассы. Синтактные пенопласты. М.: Химия, 1980. С. 158–215.
15. Панин В.Ф., Гладких Ю.А. Конструкции с наполнителем: справочник. М.: Машиностроение, 1991. 272 с.
16. Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Влияние наполнителей на свойства клеевых препрегов и ПКМ на их основе // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4 (49). С. 51–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-51-55.
17. Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Соколов В.И., Зарубина А.Ю., Синегаяева С.И., Трофимов Д.А. Обобщенные параметры структуры и реологические свойства дисперсно-наполненных эпоксидных олигомеров с инактивным растворителем // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. №5. С. 11–17.
18. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги / под ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.

УДК 666.7

Д.В. Сидоров¹, А.А. Шавнев¹, П.В. Солодкин¹, А.Д. Кирилин²**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛСИЛАНА В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-44-52

Статья посвящена теоретическому исследованию образования наиболее вероятных соединений из двух молекул метилсилана методом квантово-химического расчета. Расчет выполнен неэмпирическим способом с использованием базисного набора 6-311+G (d) и теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка. Осуществлена оптимизация геометрических параметров молекулярных структур, рассчитаны термодинамические данные реагентов и продуктов химических реакций, проведена оценка энергетических параметров химических реакций. Выявлено наиболее вероятное взаимодействие молекул метилсилана, приводящее к образованию метил(силилметил)силана.

Ключевые слова: метилсилан, квантово-химический расчет, молекулярное строение, термодинамическая характеристика.

D.V. Sidorov¹, A.A. Schavnev¹, P.V. Solodkin¹, A.D. Kirilin²**QUANTUM CHEMICAL CALCULATION OF INTERMOLECULAR
INTERACTION METHYLSILANE MOLECULES
DURING THE PYROLYSIS PROCESS**

The article describes theoretical investigation for produce more favorable chemical structure from two molecules methylsilane during the pyrolysis process. In this investigation, we used quantum chemical calculation by second order Moller–Plesset perturbation theory with 6-311+G (d) basis set. It was used for chemical structure geometry optimization, computation thermodynamic data and estimate intermolecular interaction energies of chemical reactions. The calculated results showed that reaction with produce methyl(sililmethyl)silane are more favorable in case of the intermolecular interaction.

Keywords: methylsilane, quantum chemical calculation, molecular structure, thermodynamic parameter.

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» [MIREA – Russian Technological University]; e-mail: rector@mirea.ru

Введение

Технический прогресс при разработке существующих и новых образцов перспективной техники неразрывно связан с применением передовых технологий и современных высококачественных конструкционных материалов [1, 2]. В настоящее время преимущества использования композиционных материалов (КМ), необходимых для создания узлов и агрегатов перспективной авиационной и космической техники, для применения в качестве уникальных материалов в энергетике, включая атомную, а также в современном машиностроении и металлообработке, являются неоспоримыми

[3–6]. В связи с этим задача создания новых и совершенствования существующих КМ актуальна с середины прошлого века – с момента получения первого образца на основе КМ.

Среди большого многообразия КМ отдельную область занимают высокотемпературные керамические КМ из карбида кремния, которые перспективны для использования в теплонагруженных узлах изделий космической и авиационной техники (насадки радиационного охлаждения, неохлаждаемые сопловые насадки, камеры сгорания двигателей, кромки, защитные панели и т. д.) [7, 8]. Изготовление таких материалов может осуществляться с помощью различных технологических приемов, которые основаны на жидкофазной и газофазной технологиях пропитки и насыщения карбидом кремния каркасных структур.

В частности, для насыщения из газовой фазы каркасных структур из SiC, C и других компонентов используют кремнийорганические соединения, как правило, содержащие связи Si–C, или смеси других газов, разлагающиеся в процессе химических реакций до карбида кремния. Наиболее предпочтительными из них являются алкилсиланы [9], которые (по сравнению с алкилгалогенсиланами) дают возможность получения не содержащих галогена чистых SiC-материалов. Кроме того, они не загрязняют атмосферу галогенсодержащими выбросами при получении карбида кремния и позволяют использовать оборудование из обычных некоррозионностойких материалов. По стойкости алкилсиланы устойчивы в атмосфере влажного воздуха, не взаимодействуют с водой и существенно менее токсичны аналогичных хлорсодержащих кремнийорганических соединений. Наиболее простым представителем алкилсиланов является метилсилан, содержащий в своей структуре идеальное соотношение углерод/кремний, равное 1/1.

В микроэлектронике покрытие 3C–SiC из метилсилана является перспективным при изготовлении кремниевых гетеробиполярных транзисторов [10]. Широко используемый процесс осаждения покрытий SiC на Si-подложку методом газофазного химического осаждения из смеси газов моносилан-пропан не подходит для изготовления кремниевых гетеробиполярных транзисторов из-за высокой температуры проведения процесса осаждения (~1000°C), при которой происходит диффузия примесей и разрушение заданной структуры. Для снижения температуры процесса осаждения SiC предлагается использовать в качестве исходного реагента метилсилан, который позволяет снизить температуру процесса на 250°C. Однако механизм осаждения покрытий SiC из метилсилана недостаточно изучен, так как при его разложении (несмотря на довольно простую структуру) возможно образование большого количества полупродуктов по разным механизмам протекания реакций.

Постоянное совершенствование методов и технологических приемов для изготовления КМ с высокими техническими характеристиками требует более глубокого понимания физико-химических процессов, механизмов химических реакций и причин их протекания, реакционной способности веществ, пространственного строения молекул. Этому способствуют широко применяемые теоретические методы квантово-химического расчета молекул, основанные на приближенных решениях уравнения Шредингера [11].

В работе [12] изучены начальные процессы разложения метилсилана методами квантово-химического расчета для выявления геометрических параметров реагентов, полупродуктов и продуктов рассматриваемых реакций. Расчет проведен неэмпирическим способом с использованием базисного набора 6-31G и теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка. Начальный процесс разложения молекулы метилсилана представлен в виде ряда протекающих реакций:





Реакции (1)–(3) являются простым гомолитическим расщеплением, в которых разрываются связи C–Si, C–H, Si–H. По реакции (4) проходит обратимое выделение силилена и метана. Реакции (5) и (6) являются мономолекулярным 1,1- и 1,2-элиминированием молекул водорода. В более ранних расчетах молекул этана и дисилана по схожему механизму элиминирования установлено, что реакции являются конкурирующими с термодинамической точки зрения [13, 14]. Предварительная оценка энергии активации этих реакций позволяет сделать вывод о том, что 1,2-элиминирование является наиболее предпочтительным. Однако в случае дисилана низкая энергия образования дисилена по механизму 1,1-элиминирования с выделением водорода, за которым происходит изомеризация, предпочтительнее 1,2-элиминирования. Реакции (7) и (8) аналогичны реакциям (4) и (5) соответственно, при этом образование метилена в виде продукта реакции более предпочтительно по сравнению с силиленом.

В работе [12] проведен расчет термодинамических параметров протекающих реакций относительно метилсилана и сравнение их с полученными экспериментальными значениями. Ошибка при расчете термодинамических данных составила не более 3%, что свидетельствует о высокой точности при оценке энергетических параметров таких реакций и возможности использования выбранного метода компьютерной химии для определения аналогичных реакций. Результаты расчета энергетических параметров реакций (1)–(8) начального процесса разложения молекулы метилсилана представлены в табл. 1.

Таблица 1

Энергетические параметры химических реакций относительно молекулы метилсилана

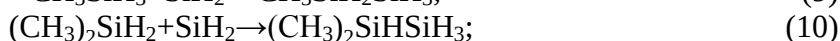
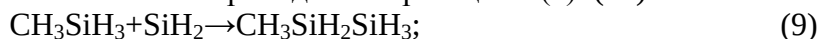
Условный номер реакции	1	2	3	4	5	6	7	8
ΔE , кДж/моль	374,9	391,7	441,4	220,7	246,2	237,8	512,5	535,9
ΔH , кДж/моль	345,3	364,9	402,1	208,2	221,1	207,7	476,1	489,9

Примечание. Здесь и далее: ΔE – изменение энергии; ΔH – изменение энтальпии.

Исходя из полученных значений по термодинамическим параметрам для реакций (1)–(8) можно выделить наиболее вероятные пути протекания конкурирующих реакций: образование силилена, образование молекулярного водорода по механизму 1,1- и 1,2-элиминирования. Вычисленные значения энтальпии являются различными для трех выбранных реакций (4)–(6) и составляют 208,2; 221,1 и 207,7 кДж/моль соответственно. При детальном рассмотрении и сравнении значений энергии активации этих реакций становится очевидным, что для взаимодействия по механизму 1,2-элиминирования (реакция (6)) энергия активации больше на 104,5 кДж/моль, чем для образования силилена (реакция (4)), и больше на 138,4 кДж/моль, чем для взаимодействия по механизму 1,1-элиминирования (реакция (5)).

В действительности по механизму 1,2-элиминирования требуется больше энергии, чем для разрыва связей C–Si и Si–H. Таким образом, на основании расчетов авторы работы [12] делают вывод о двух наиболее предпочтительных реакциях при пиролизе молекулы метилсилана: 1,1-элиминирование молекулы водорода и образование силилена.

В работе [15] исследовано взаимодействие силилена с метилсиланами методом квантово-химического расчета. Оптимизацию геометрических параметров молекулярных структур, выявление локальных минимумов (ЛМ), поиск переходных состояний и стационарных точек проводили неэмпирическим способом с использованием базисного набора 6-311G(d, p) и теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка. Взаимодействие метилсиланов с силиленом может проходить по реакциям (9)–(11):



По результатам расчета поверхности потенциальной энергии для реакций (9)–(11) установлено, что реакция (9) проходит с образованием двух локальных минимумов – ЛМ1 и ЛМ2, в отличие от реакций (10) и (11) – с одним локальным минимумом ЛМ2.

Для сравнения результатов и понимания механизма протекания реакций также исследована реакция силилена и моносилана с образованием дисилана, рассмотренная в работе [16].



Рассчитанные значения энергетических параметров реакций (9)–(12), полученные в работах [15] и [16], представлены в табл. 2.

Таблица 2

Энергетические параметры химических реакций присоединения силилена

Условный номер реакции	Значения параметров, кДж/моль, для					
	переходной структуры ЛМ2		переходного состояния		продуктов реакции	
	ΔE	ΔH	ΔE	ΔH	ΔE	ΔH
9	-45,3	-34,7	-42,7	-37,2	-235,1	-223,8
10	-54,9	-42,7	-51,0	-46,6	-235,1	-223,8
11	-58,2	-48,5	-55,6	-50,2	-236,4	-225,1
12	-35,1	-25,9	-33,5	-28,0	-236,6	-224,7

При анализе полученных данных авторами работы [15] и [16] определено, что взаимодействие молекул по реакциям (9) и (12) характеризуется схожими по виду поверхностями потенциальной энергии, которые имеют два локальных минимума на кривой энергетического профиля химической реакции. При этом в обоих случаях локальный минимум ЛМ1 характеризуется более низкой энергией по сравнению с локальным минимумом ЛМ2 на 50–63 кДж/моль. При сравнении геометрических параметров молекул в локальных минимумах обнаружено, что в локальном минимуме ЛМ1 структура молекулы имеет укороченную связь Si–Si и большее значение перемещения водорода по сравнению со структурой молекулы в локальном минимуме ЛМ2. Последствия замены метильных групп в исходном силане оказывают незначительное влияние на локальный минимум и геометрические параметры в переходном состоянии в отличие от энергетических показателей. Установлено, что увеличение метильных групп в исходном силане приводит к систематическому снижению значений энергии локальных минимумов и переходных состояний приблизительно на 25–37 кДж/моль на каждую добавленную метильную группу. Таким образом, становится понятно, что метильные группы стабилизируют комплексные структуры, соответствующие локальным минимумам и их переходным состояниям. Комплексные структуры ЛМ1 и ЛМ2 очень нестабильны и склонны к перегруппировке при преодолении энергетического барьера на уровне значения 3 кДж/моль. Сравнительные данные по теоретическому расчету

и экспериментальному определению энтальпии для реакций (9)–(12) показали хорошую воспроизводимость – разница составила 6–10 кДж/моль.

В работе [10] изучен процесс нанесения SiC-пленок методом химического осаждения из смеси метилсилана (1% (объемн.)) с водородом (99% (объемн.)). Процесс проводили при абсолютном давлении ~ 100 Па и температуре 650–850°C. В проведенных работах [10, 12] авторы полагают, что при термическом разложении метилсилана образуется активное соединение по химической реакции:



По полученным экспериментальным исследованиям [10] энергия активации составляет 188,2 кДж/моль. Молекулы образующегося активного соединения (одновременно с молекулами метилсилана) определяют скорость роста покрытий карбида кремния.

Авторы работы [17] изучали кинетику химического осаждения карбида кремния из газовой фазы метилсилана. Показано, что стехиометрия реакции образования карбида кремния близка к идеальной. Образующийся по реакции разложения метилсилана водород переходит преимущественно в молекулярный газообразный продукт, а твердый продукт содержит мало водорода. Вероятно, что причиной служит наличие близких значений энергии активации, найденных по степени превращения в газовой фазе (222 ± 4 кДж/моль – по прореагировавшему метилсилану, 224 ± 9 кДж/моль – по образовавшемуся водороду) и по массовой скорости роста твердой фазы (236 ± 6 кДж/моль). Побочные примеси в виде углеводородов методом газовой хроматографии не выявлены.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что полученные SiC-покрытия близки по атомному соотношению к стехиометрическому составу (C/Si=0,9). Наблюдаемая энергия активации не уменьшается с ростом температуры, что указывает на кинетический режим протекания процесса. В качестве лимитирующей стадии роста SiC-покрытия принят отрыв молекулы водорода от метилсилана с образованием реакционноспособного бирадикала метилсилилена по реакции (13).

В работе [18] сделано предположение, что процесс формирования карбида кремния из молекул метилсилана является гетерогенным, протекает только на поверхностных центрах, занятых хемосорбированными атомами (адатомами) водорода, и состоит из нескольких стадий. В соответствии с этим происходит постепенное закрепление кремниевого и углеродного центров молекулы метилсилана на подложке. Механизм взаимодействия молекулы метилсилана с углеродным центром поверхности представлен на рис. 1.

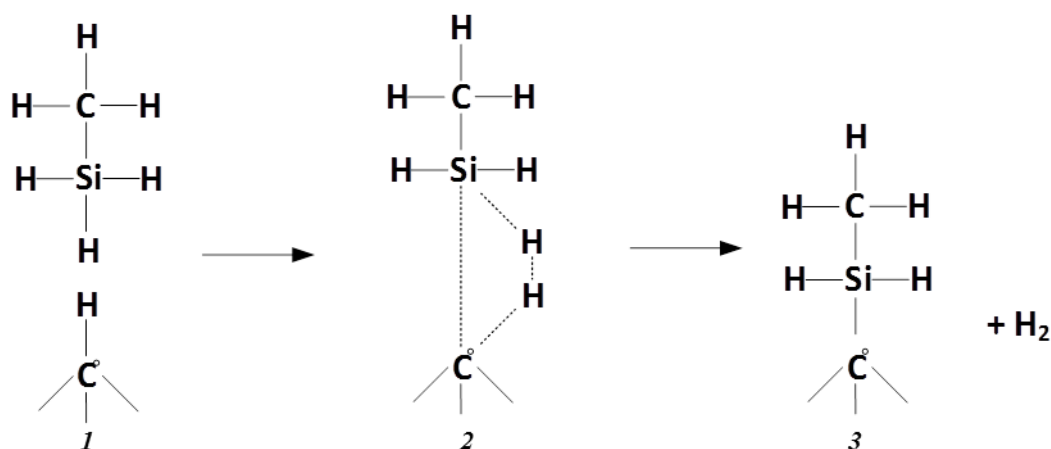


Рис. 1. Механизм взаимодействия молекулы метилсилана с углеродным центром поверхности

На первой стадии происходит физическая адсорбция молекулы метилсилана на поверхности (подложке), предназначенной для нанесения слоя карбида кремния. Адсорбированное состояние 1 является результатом удерживания молекулы метилсилана на гидрированной поверхности за счет сил Ван-дер-Ваальса. Следующее состояние 2 обусловлено разрывом связей Si–H в метилсилане и C–H атома водорода с поверхностным атомом углерода, при этом образуются новые связи 3 между атомом кремния и поверхностным атомом углерода. Продуктами взаимодействия в итоге являются метилсиллил, включенный в состав подложки, и молекула водорода.

По научно-техническим литературным данным известно, что изучение механизмов пиролиза метилсилана является неотъемлемой частью совершенствования методов и технологических приемов для изготовления КМ и других материалов с карбидом кремния, в том числе для изготовления высокотемпературных материалов [19].

Статья подготовлена в рамках реализации комплексной научной проблемы 12.1. «Металлические композиционные материалы (МКМ), армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Предварительную оптимизацию геометрических параметров изучаемых химических соединений и поиск термодинамически стабильных структур проводили методом компьютерной химии с использованием силового поля и полуэмпирическим способом.

Квантово-химический расчет электронных и термодинамических характеристик выполнен неэмпирическим способом в приближении Хартли–Фока с использованием базисного набора 6-311+G (d) и теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка при помощи программного комплекса Gaussian [20].

Результаты и обсуждение

Ранее авторами работ [12–18] проведены исследования пиролитического разложения отдельно взятой молекулы метилсилана, тогда как в газовой системе присутствует множество таких молекул и их взаимодействие друг с другом также имеет место. В научно-технической литературе сведения о межмолекулярном взаимодействии молекул метилсилана в процессе газофазного химического осаждения отсутствуют. Поэтому целью данной статьи является выявление возможности межмолекулярного взаимодействия молекул метилсилана методом неэмпирического квантово-химического расчета [20] и определение наиболее предпочтительного пути протекания реакции.

При взаимодействии двух молекул метилсилана в газовой фазе можно рассмотреть три основных варианта межмолекулярного протекания реакций с выделением молекулярного водорода и образованием следующих соединений: 1,2-диметилдисилан, (2-силлилэтил)силан и метил(силлилметил)силан. Структурные формулы образующихся соединений представлены на рис. 2.

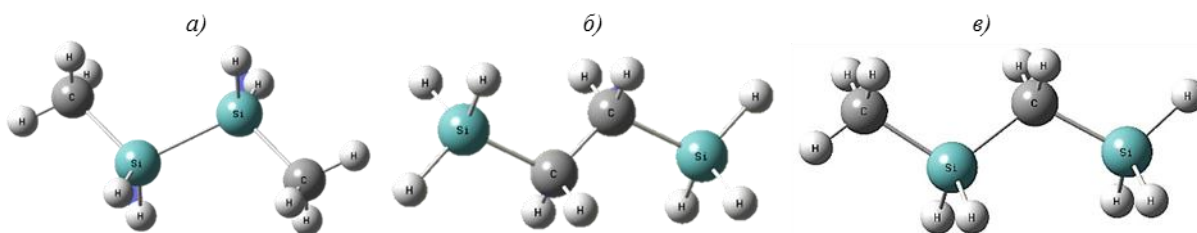
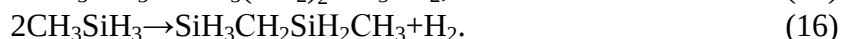
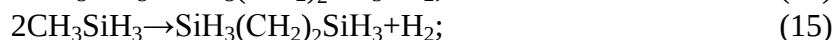
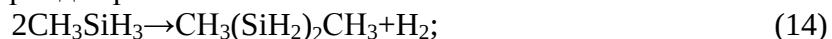


Рис. 2. Структурные формулы соединений:

a – 1,2-диметилдисилан; *b* – (2-силлилэтил)силан; *v* – метил(силлилметил)силан

Представленные структуры могут являться продуктами, полученными по химическим реакциям (14)–(16), проходящим с образованием связей Si–Si, C–C, C–Si и выделением молекулярного водорода, протекающим при температурах разложения метилсилана и осаждения карбида кремния:



Для полученных по химическим реакциям (14)–(16) молекул продуктов, а также исходного метилсилана в качестве реагента, выполнен квантово-химический расчет неэмпирическим способом с использованием базисного набора 6-311+G (d) и теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2). Проведена оптимизация геометрических параметров молекулярных структур, рассчитаны термодинамические параметры и проведено сканирование поверхности потенциальной энергии для изучения возможного механизма протекания химических реакций.

По результатам проведенных расчетов получены термодинамические данные при температурах 298 и 1000 К (соответствует температуре пиролиза) для исследуемых соединений (метилсилан, водород, 1,2-диметилдисилан, (2-силилэтил)силан, метил(силилметил)силан): полная энергия молекулярной системы (E), энергия Гиббса (G), энтальпия (H), энтропия (S). Результаты расчетов представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Термодинамические данные реагента и продуктов химических реакций, рассчитанные методом MP2 6-311+G (d) при температуре 298 К

Соединение	E	H	G	S ,
	кДж/моль			Дж/(моль·К)
1,2-диметилдисилан	-1732263,0	-1732260,5	-1732370,1	367,5
(2-силилэтил)силан	-1732216,2	-1732213,7	-1732318,1	350,2
Метил(силилметил)силан	-1732279,1	-1732276,7	-1732377,8	339,3
Метилсилан	-867622,3	-867619,8	-867698,5	263,7
Водород	-2975,7	-2973,2	-3012,0	130,1

Таблица 4

Термодинамические данные реагента и продуктов химических реакций, рассчитанные методом MP2 6-311+G (d) при температуре 1000 К

Соединение	E	H	G	S ,
	кДж/моль			Дж/(моль·К)
1,2-диметилдисилан	-1732129,1	-1732120,8	-1732714,3	593,5
(2-силилэтил)силан	-1732083,0	-1732074,7	-1732648,2	573,5
Метил(силилметил)силан	-1732150,8	-1732142,5	-1732697,4	554,9
Метилсилан	-867554,1	-867545,8	-867928,6	382,8
Водород	-2961,0	-2952,7	-3118,1	165,5

Из данных, представленных в табл. 3 и 4, видно, что при увеличении температуры значения термодинамических данных для реагента и продуктов химических реакций увеличиваются. На основании полученных данных рассчитаны энергетические параметры для химических реакций (14)–(16) при стандартной и повышенной температурах, которые представлены в табл. 5.

Таблица 5

**Энергетические параметры химических реакций относительно молекул метилсилана
при разных температурах**

Условный номер реакции	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS
	кДж/моль, при температуре, К					
	298			1000		
14	5,9	14,8	-29,8	18,0	24,8	-6,7
15	52,7	66,8	-47,1	64,2	90,9	-26,7
16	-10,2	7,1	-58,0	-3,6	41,6	-45,2

Сравнивая полученные результаты и анализируя рассчитанные термодинамические данные по химическим реакциям (14) и (15), видно, что образование 1,2-диметилдисилана и (2-силлилэтил)силана носит эндотермический характер и с повышением температуры этот эффект увеличивается. Образование метил(силлилметил)силана по химической реакции (16) носит экзотермический характер и с повышением температуры этот эффект значительно уменьшается.

По результатам полученных расчетов термодинамических характеристик можно сделать вывод, что при взаимодействии двух молекул метилсилана наиболее предпочтительной с энергетической точки зрения будет протекание химической реакции (16). Это связано в первую очередь с затруднениями при образовании новых связей C–C и Si–Si при сближении двух молекул метилсилана по сравнению со связью C–Si. Наиболее простым объяснением служит неравномерное распределение зарядов на атомах кремния и углерода в молекуле метилсилана по причине разной электроотрицательности элементов.

В данном случае для подтверждения этого высказывания и определения атомного заряда проведен расчет указанным ранее методом MP2 6-311+G (d). Установлено, что в молекуле метилсилана атому кремния соответствует значение 0,690, атому углерода – значение -1,065 по шкале Малликена.

Заключения

Проведена оценка возможности межмолекулярного взаимодействия молекул метилсилана методом неэмпирического квантово-химического расчета и рассмотрены три основных варианта протекания реакций с выделением молекулярного водорода и образованием следующих соединений: 1,2-диметилдисилана, (2-силлилэтил)силана и метил(силлилметил)силана.

Выполнена оптимизация геометрических параметров соединений, рассчитаны термодинамические данные реагентов и продуктов химических реакций неэмпирическим способом с использованием базисного набора 6-311+G (d) и теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка.

По результатам проведенных расчетов установлено, что наиболее предпочтительным является протекание химической реакции с образованием метил(силлилметил)силана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.

3. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.8577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // *Крылья Родины*. 2019. №7–8. С. 54–58.
5. Сидоров Д.В., Серпова В.М., Шавнев А.А. Взаимодействие титановых сплавов и волокон карбида кремния в металлических композиционных материалах системы Ti–SiCf // *Химическая технология*. 2018. Т. 19. №8. С. 339–344.
6. Сидоров Д.В., Серпова В.М., Шавнев А.А. Способы изготовления и области применения высокопрочных волокнистых композиционных материалов, армированных керновым волокном карбида кремния // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018. №3. С. 15–22.
7. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №12 (72). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
8. Johnson D.W., Evans A.G., Goettler R.W. Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century. Committee on advanced fibers for high-temperature ceramic composites. Washington DC: Nat. Acad. Press, 1998. 112 p.
9. Сидоров Д.В., Стороженко П.А., Шутова О.Г., Кожевников Б.Е. Получение алкилсиланов высокой чистоты // *Химическая технология*. 2006. №7. С. 22–24.
10. Ohshita Y. Reactants in SiC chemical vapor deposition using CH₃SiH₃ as a source gas // *Journal of Crystal Growth*. 1995. Vol. 147. P. 111–116.
11. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов н/Д: Феникс, 1997. 560 с.
12. Gordon M., Truong T. Potential primary pyrolysis processes of methylsilane // *Chemical Physics Letters*. 1987. Vol. 142. P. 110–114.
13. Truong T., Gordon M., Pople J. Thermal decomposition pathways of ethane // *Chemical Physics Letters*. 1986. Vol. 130. P. 245–249.
14. Gordon M., Truong T., Bonderson E. Potential Primary Pyrolysis Processes for Disilane // *Journal of the American Chemical Society*. 1986. Vol. 108. P. 1421–1427.
15. Becerra R., Carpenter I., Gordon M. Gas phase kinetic and quantum chemical studies of the reaction of silylene with the methylsilanes. Absolute rate constants, temperature dependences, RRKM modeling and potential energy surfaces // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007. Vol. 9. P. 2121–2129.
16. Gano R., Gordon M., Boatz J. Ab initio study of some methylene and silylene insertion reactions // *Journal of the American Chemical Society*. 1991. Vol. 113. P. 6711–6718.
17. Абызов А.М., Смирнов Е.П. Кинетика химического осаждения карбида кремния из газовой фазы метилсилана // *Неорганические материалы*. 2000. Т. 36. №9. С. 1059–1066.
18. Лахин А.В. Процессы получения композиционных материалов и покрытий на основе карбида кремния химическим газофазным осаждением из метилсилана при относительно низких температурах и давлениях: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2006. 25 с.
19. Прокофьев В.А., Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Лебедева Ю.Е. Высокотемпературный материал с градиентной структурой, полученный методом жидкофазной инфильтрации расплава // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №11 (71). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 01.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-45-53.
20. Gaussian-09: revision A.02 / Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2009.

УДК 669.018.95

А.Н. Няфкин¹, Ю.В. Лощинин¹, Е.И. Курбаткина¹, Д.В. Косолапов¹

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА КАРБИДА КРЕМНИЯ
НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-53-59

Разработан и исследован металлический композиционный материал на основе алюминиевого литейного сплава марки АК7, содержащий $65\pm 1\%$ (объемн.) карбида кремния и полученный с использованием технологии вакуумно-компрессионной пропитки. Пористые заготовки с различным фракционным составом карбида кремния получены методом холодного компактирования с последующей пропиткой расплавом алюминиевого сплава. Изготовлены образцы для проведения исследований теплопроводности и теплоемкости композиционного материала с различным фракционным составом карбида кремния. Проведены измерения характеристик теплофизических свойств – теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности в диапазоне температур от -100 до $+400^\circ\text{C}$ – композиционного материала с различным фракционным составом карбида кремния.

Ключевые слова: вакуумно-компрессионная пропитка, высоконаполненный металлический композиционный материал, алюминиевый сплав, карбид кремния, теплопроводность, теплофизические свойства.

A.N. Nyafkin¹, Yu.V. Loshchinin¹, E.I. Kurbatkina¹, D.V. Kosolapov¹

**INVESTIGATION OF INFLUENCE OF SILICON CARBIDE
FRACTIONAL COMPOSITION ON THERMAL CONDUCTIVITY
OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON ALUMINIUM ALLOY**

In work the metal composite material on the basis of the aluminum foundry alloy of the AK7 brand containing 65 ± 1 vol. % silicon carbide was developed and investigated and obtained using the technology of vacuum-compression impregnation. Porous billets with different fractional composition of silicon carbide were obtained by cold compaction followed by impregnation with aluminum alloy melt. Samples were made for the study of thermal conductivity and heat capacity of a composite material with different fractional composition of silicon carbide. Measurements of the characteristics of the thermophysical properties – heat capacity, thermal conductivity and thermal diffusivity in the temperature range from -100 to $+400^\circ\text{C}$ – of a composite material with different fractional composition of silicon carbide were carried out.

Keywords: vacuum compression impregnation, highly filled metal composite material, aluminum alloy, silicon carbide, thermal conductivity, thermophysical properties.

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

Введение

Создание объектов новой техники, определяющих научно-технический уровень и прогресс общества, в значительной степени обусловлено наличием новых конструктивных и функциональных материалов.

В настоящее время происходит бурное развитие силовой электроники средней и большой мощности. Широкое использование новых полупроводниковых приборов в энергетике, станкостроении, железнодорожном транспорте, авиации, судостроении, военной технике позволяет создавать изделия с ранее недостижимыми свойствами.

Для силовой электроники главной проблемой является отвод тепла. Высокая тепловая нагрузка, присущая современным полупроводниковым приборам, ставит перед материаловедомы задачу по разработке новых высокоэффективных, не содержащих дефицитных и дорогих компонентов, материалов с высокой теплопроводностью, низкой плотностью, низким коэффициентом линейного теплового расширения (КЛТР) и другими теплофизическими и механическими характеристиками, совместимыми с характеристиками полупроводниковых материалов. Полупроводники – это кристаллические материалы с чрезвычайно низкими значениями КЛТР. При создании элементов конструкции, в которой должны быть собраны электронные модули, необходимо учитывать, что многократное циклическое расширение и сжатие приводит к разрушению кристаллов в результате тепловых напряжений. Увеличение температуры перехода на каждые 10°C приводит к снижению надежности полупроводниковых устройств на 50%. Проблема охлаждения этих устройств становится важным фактором повышения их надежности, выраженной средним временем наработки и выхода из строя [1–3].

Основание силовых модулей выполняет две функции: равномерного распределения температуры от полупроводниковых приборов, производящих в среднем ~85% генерируемого тепла, и передачу выделяемого тепла охладителю.

С точки зрения тепловых процессов модули могут функционировать при условии, что имеется эффективный отвод тепла, осуществляемый через многослойную структуру к наружной поверхности корпуса. В связи с постоянно растущей концентрацией энергии в электронных схемах, высокая теплопроводность металлического композиционного материала становится решающим фактором при проектировании модулей с высокой мощностью. Основным критерием, обеспечивающим максимальную производительность полупроводниковых приборов, является эффективность передачи тепла от кристалла к теплоносителю, характеризуемая тепловым сопротивлением, – чем меньше тепловое сопротивление, тем лучше отвод тепла. Многократное снижение энергоемкости возможно путем использования современной высокопроизводительной техники и технологии, при создании которой широко применяются передовые системы силовой электроники. Применение высокочастотного преобразования в технологических и энергетических установках дает экономию дефицитной электротехнической меди до 10 раз. Материалоемкость, габариты и масса изделий уменьшаются в разы одновременно с увеличением КПД. Увеличиваются также пределы эксплуатации систем при циклических нагрузках, управляемость и гибкость сложных систем, их безопасность и надежность [3–7].

Применяемые в настоящее время традиционные материалы не могут соответствовать постоянно возрастающим требованиям к новым приборам силовой электроники из-за высоких значений плотности и КЛТР, а также их высокой стоимости. При проведении соединения металлокерамики с медным основанием с помощью процесса пайки качество поверхности основания ухудшается – появляются изгибы и местные напряжения.

Проблему можно решить, применив при изготовлении конструкции модуля металлический композиционный материал на основе алюминиевого сплава, армированного частицами карбида кремния с высоким содержанием армирующей фазы – до 70% (объемн.). Материал обладает уникальными свойствами, такими как низкая плотность, высокие теплопроводность и механическая прочность. В отличие от традиционных

материалов, при варьировании соотношения «матричный сплав/наполнитель» можно точно смоделировать теплофизические характеристики нового материала для применения его во многих областях промышленности в соответствии с техническими требованиями [1–6].

Цель данной работы – исследование теплофизических свойств (теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности) композиционного материала на основе алюминиевого сплава марки АК7 системы Al–Mg–Cu–Si и карбидной фазы SiC с содержанием $65 \pm 1\%$ (объемн.), с различным фракционным составом карбида кремния марок F60 (размер частиц 320–250 мкм), F120 (размер частиц 125–100 мкм) и F220 (размер частиц 63–50 мкм) в диапазоне температур от -100 до $+400^\circ\text{C}$.

Материалы и методы

Металлический композиционный материал на основе алюминиевого сплава получали методом вакуумно-компрессионной пропитки пористых заготовок из карбидокремниевых порошков марок F60, F120 и F220 алюминиевым сплавом марки АК7 (система Al–7% (по массе) Si) [8, 9].

Исследование теплопроводности и теплоемкости твердых материалов проводили методом лазерной «вспышки». Определение теплопроводности и теплоемкости твердых материалов выполнено импульсным методом Паркера на установке TC-3000 H/L (фирма SINKU-RIKO, Япония). На оборудовании реализован один из вариантов метода – импульсный метод лазерной «вспышки» (ASTM E1461, СТП 1-595-4-234–88), по которому образец в виде диска диаметром 10 мм и толщиной 1–3 мм облучается лазерным тепловым импульсом мощностью ~ 2 Дж [10, 11]. Тепло равномерно и быстро распространяется по толщине образца и воспринимается температурным преобразователем на противоположной поверхности образца. Информация об изменении температуры во времени преобразуется в цифровую форму и запоминается быстродействующим блоком памяти [10, 12].

Теплопроводность рассчитывается по измеренным значениям удельной теплоемкости и температуропроводности из соотношения

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot d \cdot 100 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}, \quad (1)$$

где a – температуропроводность, $\text{см}^2/\text{с}$; c_p – удельная теплоемкость, $\text{Дж/(г} \cdot \text{К)}$; d – плотность, г/см^3 .

При измерении температуропроводности определяется время $t_{0,5}$, в течение которого температура на задней поверхности образца достигает половины своего максимального значения. Температуропроводность рассчитывается из выражения, полученного из решения дифференциального уравнения теплопроводности для пластины в условиях адиабатического нагрева:

$$a = 1,38h^2/\pi^2 t_{0,5} \text{ см}^2/\text{с}, \quad (2)$$

где h – толщина образца, см.

Теплоемкость определяется при повторном облучении образца лазерным импульсом при условии адиабатического нагрева образца тепловым импульсом известной энергии. При этом регистрируется значение максимальной температуры и изменение температуры образца во время его последующего охлаждения. Мощность теплового излучения импульсного лазера калибруется по стандартному образцу термодинамических свойств [13, 14].

Использовался проволочный термопарный преобразователь типа хромель-алюмель с диаметром термоэлектродов 0,1 мм. Проволочки термоэлектродов приваривают к противоположной поверхности образца (по отношению к поверхности, на которую падает излучение лазера) контактной конденсаторной сваркой. Возможно приклеивание спая термопары серебряной пастой к образцу с минимальным термическим сопротивлением для неэлектропроводных материалов.

Измерение удельной теплоемкости и температуропроводности выполняется при медленном нагреве образца в криостате с жидким азотом в среде с гелием в диапазоне температур от -100 до +400°C.

Измерение теплоемкости проводили различными методами, имеющими разные погрешности в зависимости от методики. Сопоставление результатов и построение итоговой кривой проводили по полученным значениям. Результаты представлены в виде температурных зависимостей измеренных значений теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности, а также в виде табличных значений, полученных из аппроксимирующих уравнений [15].

Погрешность измерения при доверительной вероятности 0,95 не превышает для удельной теплоемкости 7%, температуропроводности 3% и теплопроводности 10%.

Проводили измерения объемного содержания карбида кремния в металлическом композиционном материале на основе алюминиевого сплава. Для определения объемного содержания карбида кремния в металлическом композиционном материале системы Al–SiC используется весовой метод (ГОСТ 18898–89) с предварительным растворением матрицы композиционного материала в кислоте [16].

Образец композиционного материала массой 0,4–1,5 г помещают в химический стакан емкостью 200 мл с хлороводородной кислотой для растворения алюминиевой матрицы. После окончания реакции (полного растворения матрицы) приливают дополнительный объем HCl (1:1) и выдерживают 10 мин. После этого содержимое фильтруют через фильтр «синяя лента». Нерастворимый в HCl карбид кремния промывают на фильтре до нейтральной реакции, после чего фильтр (вместе с карбидом кремния) высушивают в сушильном шкафу при температуре 130–150°C до постоянной массы.

Для расчета массового процента содержания карбида кремния в металлическом композиционном материале системы Al–SiC используют аналитические равноплечие весы типа ВЛР-200а-М или АДВ-200 с абсолютной чувствительностью $2 \cdot 10^{-4}$ г и с предельной нагрузкой 200 г. Для этого значения массы образца металлического композиционного материала системы Al–SiC и образца, полученного после растворения и сушки карбида кремния, подставляют в формулу расчета массового процента:

$$M_{\text{SiC}} = \frac{m_{\text{н.п.осадка SiC}}}{m_{\text{образца МКМ Al-SiC}}} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Объемный процент рассчитывается через массовый при учете плотности металлического композиционного материала системы Al–SiC:

$$V_{\text{SiC}} = \frac{\frac{M_{\text{SiC}}}{d_{\text{SiC}}}}{\frac{M_{\text{SiC}}}{d_{\text{SiC}}} + \frac{M_{\text{AK7}}}{d_{\text{AK7}}}} \cdot 100\%. \quad (4)$$

Погрешность измерения при доверительной вероятности 0,95 не превышает 5%.

Увеличения плотности заготовки можно достичь, как известно, за счет более плотной упаковки брикета под прессом высокого давления – либо используя полифракционные порошковые смеси, либо применяя оба указанных приема.

Результаты и обсуждение

Проведено исследование теплофизических свойств композиционного материала на основе алюминиевого сплава марки АК7 системы Al–Mg–Cu–Si, используемого для фасонного литья [16, 17], и карбидной фазы с объемным содержанием $65 \pm 1\%$ и различным фракционным составом карбида кремния марок F60, F120 и F220.

Проведены измерения характеристик теплофизических свойств – теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности в диапазоне температур от -100 до $+400^{\circ}\text{C}$ – композиционного материала на основе алюминиевого сплава марки АК7 и карбидной фазы с содержанием от 64 до 66% (объемн.) карбида кремния с фракционным составом порошков марок F60 (размер частиц 320–250 мкм), F120 (размер частиц 125–100 мкм) и F220 (размер частиц 63–50 мкм).

Теплоемкость измерена на адиабатическом сканирующем калориметре SH-3000M (фирма SINKU-RIKO, Япония) при непрерывном нагреве со скоростью 3 К/мин в среде аргона в диапазоне температур от -100 до $+400^{\circ}\text{C}$. В качестве образца использовали набор отдельных шайб диаметром 10 мм и высотой 4 мм, а также другие мелкие элементы материала композита для плотного размещения в платиновом стаканчике – держателе образца, согласно методике измерения, представленной в стандарте [11]. Измерения выполнены с погрешностью не более 4%.

Измерения теплоемкости в диапазоне температур от -100 до $+400^{\circ}\text{C}$ проведены также на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1 фирмы Netzsch.

Полученные результаты (см. рисунок, *a*) совпадают в пределах погрешности измерений и могут быть описаны уравнением регрессии

$$c_p(T) = 0,6627 + 1,533 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,635 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \quad (5)$$

где температура $-100 \leq T \leq +400$, $^{\circ}\text{C}$; c_p – удельная теплоемкость, Дж/(г·К).

На рисунке, *a* приведены также данные о значениях теплоемкости, полученных методом лазерной «вспышки» [15], с максимальным отклонением 6% от рассчитанных результатов по уравнению регрессии (5).

Теплопроводность композитов определена по известному выражению

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot d \text{ Вт/(м·К)}, \quad (6)$$

где a – температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$; c_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); d – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Температуропроводность измерена методом лазерной «вспышки» на приборе LFA427 фирмы Netzsch с погрешностью не более 3% (см. рисунок, *b*).

Теплопроводность исследованных композитов представлена на рисунке, *b* и описывается уравнениями регрессии (7)–(9) со средним квадратическим отклонением $<0,2\%$ от результатов определения по уравнению (6) для материала с фракцией карбида кремния:

– F60 (размер частиц 320–250 мкм)

$$\lambda = 190,4 - 0,544 \cdot T + 1,89 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 4,53 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 4,48 \cdot 10^{-9} \cdot T^4; \quad (7)$$

– F120 (размер частиц 125–100 мкм)

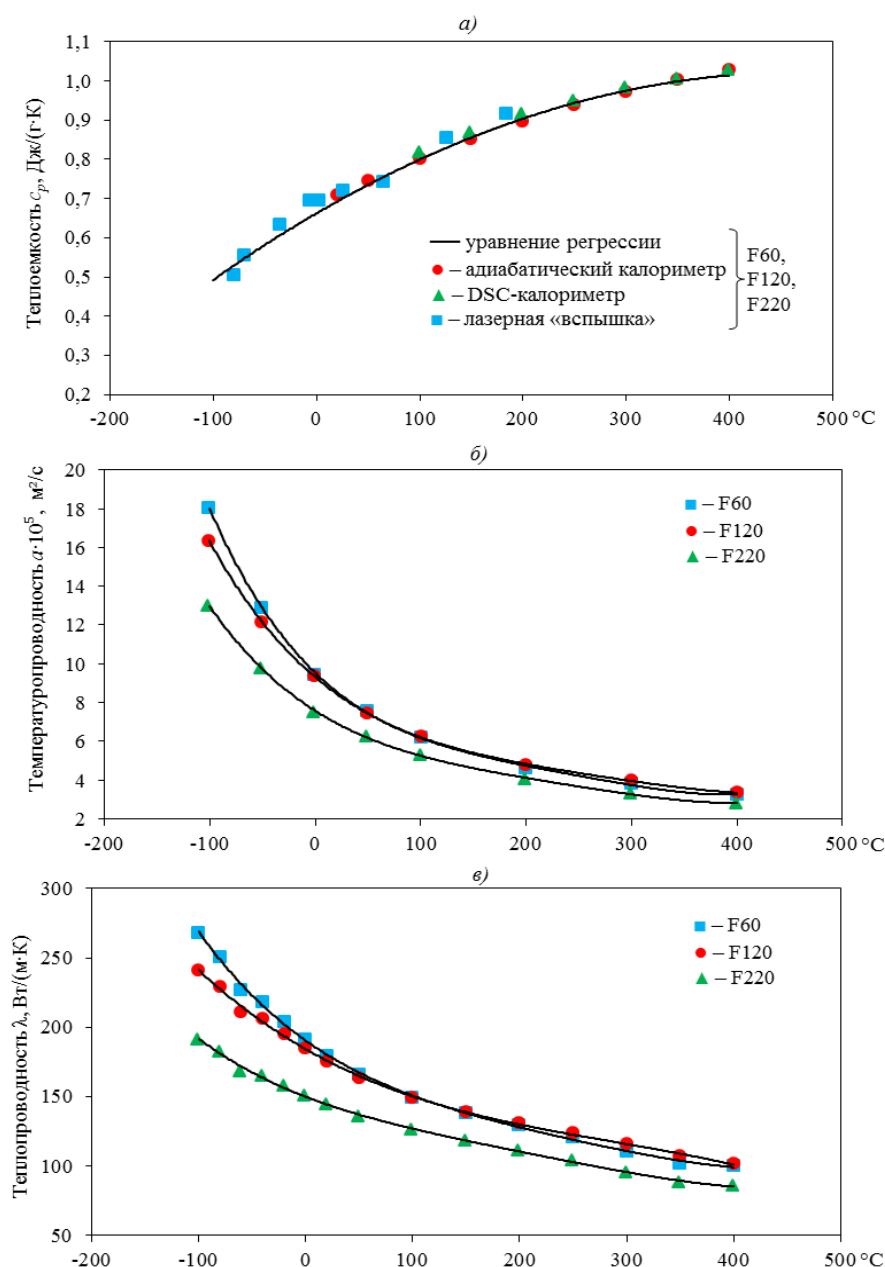
$$\lambda = 184,2 - 0,439 \cdot T + 1,13 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,56 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 4,25 \cdot 10^{-9} \cdot T^4; \quad (8)$$

– F220 (размер частиц 63–50 мкм)

$$\lambda = 150,0 - 0,297 \cdot T + 0,91 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2,67 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 3,12 \cdot 10^{-9} \cdot T^4, \quad (9)$$

где λ , Вт/(м·К); $-100 \leq T \leq +400$, $^{\circ}\text{C}$.

Как и следовало ожидать, теплопроводность композитов с размером фракции F220 (размер частиц 63–50 мкм) меньше теплопроводности композитов с размером фракций F60 (размер частиц 320–250 мкм) и F120 (размер частиц 125–100 мкм) на 15–20% при температуре 20°C вследствие более высокого содержания межфазных границ гетерогенной структуры композита.



Теплоемкость (а), температуропроводность (б) и теплопроводность (в) композитов на основе сплава АК7 с 65±1% (объемн.) карбида кремния, с фракционным составом порошков марок F60, F120 и F220 в диапазоне температур от -100 до +400°C

Заключения

Отработаны методики определения комплекса теплофизических свойств, в том числе в диапазоне температур от -100 до +400°C. Изготовлены образцы с содержанием от 64 до 66% (объемн.) карбида кремния и различным фракционным составом порошков марок F60 (размер частиц 320–250 мкм), F120 (размер частиц 125–100 мкм) и F220 (размер частиц 63–50 мкм). Проведены исследования теплофизических свойств – теплопроводности, теплоемкости и температуропроводности в диапазоне температур от -100 до +400°C – металлического композиционного материала с различным фракционным составом порошков марок F60, F120 и F220 и высоким содержанием карбидной фазы (65±1% (объемн.)). Показано, что с увеличением размера частиц фракции

теплопроводность увеличивается на 15–20% при температуре 20°C вследствие низкого содержания межфазных границ гетерогенной структуры композита, при этом уменьшается объемное содержание пор. Установлена зависимость влияния деформационного воздействия на формирование заготовки заданной пористости в зависимости от размера частиц карбидной фазы, а также влияние размера частиц карбидной фазы на пропитываемость пористой заготовки расплавом матричного сплава методом вакуумно-компрессионной пропитки. Отработаны методики определения комплекса теплофизических свойств (теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности) в диапазоне температур от -100 до +400°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. и др. Повышение надежности силовых IGBT-модулей с помощью высоконаполненного МКМ системы Al–SiC // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. №4. С. 3–6.
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., Щетанов Б.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. и др. Свойства и применение высоконаполненного металломатричного композиционного материала Al–SiC // *Технология машиностроения*. 2011. №3 (105). С. 5–7.
4. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. Металломатричные композиционные материалы на основе Al–SiC // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №8. С. 373–380.
5. Каблов Е.Н., Чибиркин В.В., Вдовин С.М. Изготовление, свойства и применение теплоотводящих оснований из ММК Al–SiC в силовой электронике и преобразовательной технике // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 20–22.
6. Няфкин А.Н., Гришина О.И., Шавнев А.А., Лощинин Ю.В., Пахомкин С.И. Исследование влияния состава гетерогенных систем с высоким содержанием карбидной фазы на теплофизические свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S6. С. 28–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-28-34.
7. Гончаренко Е.С., Трапезников А.В., Огородов Д.В. Литейные алюминиевые сплавы (к 100-летию со дня рождения М.Б. Альтмана) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №4. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-2-2.
8. Устройство для получения изделия из металломатричного композиционного материала: пат. 110310 Рос. Федерация; заявл. 31.05.11; опубл. 20.11.11.
9. Способ получения изделия из композиционного материала: пат. 2448808 Рос. Федерация; заявл. 05.10.10; опубл. 27.04.12.
10. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Rash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity // *Journal of Applied Physics*. 1961. No. 32. P. 1679–1684.
11. ASTM E 1461-01. Standard test method for thermal diffusivity by the flash method. 2001. P. 11–13.
12. Чеховской В.Я., Пелецкий В.Э. Теплофизические свойства жаропрочного сплава на никелевой основе ХН55ВМТКЮ (ЭИ929) // *Теплофизика высоких температур*. 2005. Т. 43. №1. С. 51–56.
13. Xue J., Taylor R. An evaluation of specific heat measurement methods using the laser flash technique // *International Journal of Thermophysics*. 1993. Vol. 14. No. 2. P. 313–320.
14. ГСССД 65–84. Таблицы стандартных справочных данных. Корунд синтетический. Изобарная теплоемкость в диапазоне температур 4–2300 К. М.: Изд-во стандартов, 1985. 6 с.
15. Гурвич М.Е., Лариков Л.Н., Нозар А.И. Оптимизация метода сканирующего адиабатического калориметра // *Инженерно-физический журнал*. 1981. Т. 41. №7. С. 129–135.
16. ГОСТ 18898–89 (ИСО 2738–87). Изделия порошковые. Методы определения плотности, содержания масла и пористости. М.: Изд-во стандартов, 1990. 10 с.
17. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы. Состав, свойства, технологии, применение: справочник / под общ. ред. И.Н. Фридляндера. Киев: Коминтех, 2005. 365 с.

УДК 537.622.4

О.В. Коплак¹, Е.И. Куницына¹,
Р.А. Валеев², Д.В. Королев², В.П. Пискорский², Р.Б. Моргунов²

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ МИКРОПРОВОДА α -Fe/(PrDy)(FeCo)B ДЛЯ МИКРОМАНИПУЛЯТОРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-60-67

Предложена технология изготовления микропроводов α -Fe диаметром 30 мкм, покрытых аморфной фазой (PrDy)(FeCo)B с высокой магнитострикцией. Микропровода удовлетворяют техническим требованиям по наличию прямоугольной петли магнитного гистерезиса и геометрическим характеристикам. Благодаря использованию метода экстракции жидкой капли расплава удалось создать двухфазный микропровод со значительной долей аморфной фазы, которая вносит существенный вклад в процесс переманичивания единичного микропровода. Отметим, что одна из технологий изготовления постоянных редкоземельных магнитов включает стадию приготовления аморфной фазы, которая затем кристаллизуется, образуя кристаллиты с заданным направлением главных осей намагниченности (магнитной текстурой). Именно эта стадия приводит к получению микропроводов, обладающих функциональными свойствами.

Ключевые слова: магнитные микропровода, экстракция висящей капли расплава, магнитный гистерезис, бистабильное состояние, композиты.

O.V. Koplak¹, E.I. Kunitsyna¹,
R.A. Valeev², D.V. Korolev², V.P. Piskorski², R.B. Morgunov²

FERROMAGNETIC MICROWIRES α -Fe/(PrDy)(FeCo)B FOR MICROMANIPULATORS AND POLYMER COMPOSITES

Technology of manufacturing of the α -Fe microwires of 30 μ m diameter covered with amorphous (PrDy)(FeCo)B phase with high magnetostriction is developed. The microwires satisfy to technical conditions in rectangular shape of their magnetic hysteresis and geometric parameters. Note that one of the technologies for manufacturing permanent rare-earth magnets includes the stage of preparation of the amorphous phase, which then crystallizes, forming crystallites with a given direction of the main axes of magnetization (magnetic texture). It is this stage that leads to the production of microwires with functional properties.

Keywords: magnetic microwire, pendant drop melt extraction, magnetic hysteresis, bistability, composites.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук [The Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences]; e-mail: director@icp.ac.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Ферромагнитные микропровода являются основой для изготовления сенсоров магнитного поля и механических напряжений, электрического тока и температуры, сенсоров на основе гигантского магнитоимпедансного эффекта, различных магнитных

нано- и микроманипуляторов (микроножниц и микропинцетов для биомедицинского применения). Микропровода эффективны для хранения и обработки магнитных цифровых кодов, для создания приборов неразрушающего контроля трещин в ферромагнитных металлах, а также в качестве наполнителя полимерных композитов с эффективным поглощением микроволн.

Так, благодаря эффекту гигантского магнитного импеданса из микропроводов можно делать датчики, которые на 2–3 порядка чувствительнее, чем магниторезистивные, и при этом значительно дешевле. Магнитный импеданс – это комплексное сопротивление микрокатушки индуктивности на переменном токе. Сердечником является микропровод, состоящий из ядра и оболочки с разными коэффициентами магнитострикции. При помещении в магнитное поле на поверхности раздела ядра и оболочки возникают механические напряжения, индуцируемые разным расширением ядра и оболочки в магнитном поле. Эти механические напряжения сильно влияют на магнитную анизотропию, а потому и на намагниченность микропровода. Результатом этих изменений является изменение магнитной проницаемости и магнитного импеданса, который полностью определяется магнитными свойствами микросердечника.

Явление ферромагнитного резонанса в магнитных микропроводах заключается в резонансном (сверхэффективном) поглощении сверхвысокочастотного излучения при совпадении энергии кванта этого излучения с энергией, требуемой для перемагничивания материала. Обычно удовлетворение этого условия требует наличия внешнего магнитного поля и электромагнита. В микропроводах необходимое магнитное поле создается внутри ферромагнитного ядра, поэтому сенсоры магнитного поля на основе микропроводов не нуждаются в источнике питания. Многообещающей областью использования ферромагнитных микропроводов является создание магниточувствительных композитных сред, резонансно поглощающих электромагнитную энергию. Микро-размерные структуры, где полимерная матрица выступает в качестве диэлектрической среды, а микропровода – в качестве чувствительных элементов, демонстрируют превосходные характеристики магнитного импеданса и высокое поглощение микроволн. В основном в научно-технической литературе можно найти данные о микропроводах из аморфного или нанокристаллического магнитного материала в стеклянной изоляции, диаметром от нескольких единиц до нескольких десятков микрон [1–4]. Стеклянная оболочка – необходимый элемент производства аморфных микропроводов, обеспечивающий механические напряжения на интерфейсе при помещении микропровода в магнитное поле или при нагреве. Имеется сразу два недостатка в промышленных микропроводах со стеклянной оболочкой:

- незначительная разница магнитострикции оболочки и ядра и низкая чувствительность сенсоров к магнитному полю и температуре;
- хрупкость и ломкость стеклянной оболочки. Эти две проблемы в данной работе успешно решаются заменой стеклянной оболочки на аморфную редкоземельную оболочку с магнитострикцией, большей на порядок величины, и являющейся эластичной и стойкой к внешним воздействиям.

Ранее микропровода не изготавливали из магнито жестких сплавов редкоземельных магнитов типа RE–TM–B (RE – редкоземельный металл, TM – переходный металл), так как ожидаемая коэрцитивная сила казалась слишком высокой, что сделало бы непригодным их использование для чувствительных к магнитному полю сенсоров [5–7]. Однако в данной работе редкоземельный сплав использован в режиме сверхбыстрого охлаждения, когда происходит разделение фаз на ядро из переходных металлов и аморфную оболочку с почти нулевой коэрцитивной силой. Как показано в работах [8–11], благодаря легированию Rg и Dy и формированию аморфной фазы становится возможной

тонкая настройка максимального энергетического произведения. Цель данной работы – создание низкокоэрцитивных бистабильных микропроводов α -Fe с аморфной редкоземельной оболочкой из расплава (DyPr)(FeCo)B методом экстракции висящей капли расплава.

Материалы и методы

Методика исследования

Выбор метода экстракции висящей капли расплава (ЭВКР) для получения микропроводов предопределен необходимостью высокой скорости охлаждения расплава (PrDy)(FeCo)B, которая необходима для разделения фаз и формирования аморфной оболочки микропровода. Среди преимуществ метода ЭВКР следует отметить высокую производительность микропроводов правильной округлой формы с низкой дефектностью. Получены микропровода со средним радиусом 25–30 мкм и максимальной длиной ~20 мм. Химический и фазовый состав микропроводов определен методом рентгенофазового (РФА) и энергодисперсионного (EDX) анализов. Объемные структурные свойства микропроводов исследованы на дифрактометре ДРОН-УМ2 в диапазоне углов 10–80 градусов с шагом сканирования 0,02 градуса. Использовали медный катод, дающий рентгеновское излучение, отвечающее K_{α} -линии. Для сравнения поверхностных и объемных свойств микропроводов произведен локальный энергодисперсионный анализ (EDX) с анализируемой площадью, определяемой шириной рентгеновского пучка (~1 мкм²). Рентгеновское излучение проникало на глубину ~1 мкм. Магнитные гистерезисы получены на сверхпроводящем квантовом интерференционном магнитометре MPMS XL Quantum Design при температуре 300 К. Рельеф поверхности микропроводов и распределение градиента магнитных сил на их поверхностях исследовали методом атомно-силовой (АСМ) и магнито-силовой микроскопии (МСМ) с помощью комплекса Aura Integra фирмы NT-MDT. В опытах использовали кремниевый кантилевер с магнитным покрытием CoCr и резонансной частотой 69 кГц. Сканирование производили в режиме двухпроходной методики *tapping-lift* при подъеме кантилевера на втором проходе на 70 нм от поверхности.

Преимуществом данных исследований было использование микроскопа Керра (МОКЕ), принцип действия которого основан на регистрации изменений угла плоскости поляризации света при отражении от поверхности ферромагнетика. Этот угол прямо пропорционален намагниченности ферромагнетика (эффект Керра). Эта техника давала возможность получения локальных петель магнитного гистерезиса, характеризующих малый участок поверхности микропровода диаметром 5 мкм, равным диаметру сфокусированного лазерного пучка. Петля магнитного гистерезиса и изображения доменной структуры поверхности получены при помощи микроскопа (Durham Magneto-optics NanoМОКЕЗ) на основе магнитооптического эффекта Керра. Микроскоп оснащен объективом для измерений полярного эффекта Керра и электромагнитом с диапазоном магнитного поля ± 1200 Э и разрешением 0,1 Э. С помощью микроскопа Керра возможно различать магнитные свойства концевых и центральных участков микропроводов.

Экспериментальная часть

Капля расплава прогревалась высокоинтенсивным электронным пучком. В результате высокоскоростного охлаждения капли расплава со скоростью ~10⁶ К/с на холодном вращающемся диске получены микропровода с диаметрами $D=40\text{--}200$ мкм и длиной до $L=2000$ мкм. Рентгенофазовый и энергодисперсионный анализы показали весьма близкие химические составы относительно элементов Pr, Dy, Co, Fe. Определен

химический состав оболочки микропровода $\text{Pr}_{7,4}\text{Dy}_{6,3}\text{Fe}_{50,9}\text{Co}_{28,6}\text{B}_{6,8}$. На спектре рентгеновской дифракции одиночного микропровода хорошо идентифицируются гало, соответствующее аморфной фазе, и линии, отвечающие характерному спектру ядра микропровода $\alpha\text{-Fe}$. Объемные доли ядра микропровода и его оболочки составляли 48 и 52% соответственно. Исследование торца микропровода при сканировании от поверхности к центру микропровода подтвердило разделение фаз $\alpha\text{-Fe}$ и редкоземельной оболочки. Подтверждением двухфазности микропровода служат данные, полученные методом сканирующей и атомно-силовой и магнито-силовой микроскопии (МСМ). Установлено, что поверхность микропровода гладкая и однородная с низким параметром шероховатости ($\sim 1,2$ нм). Сканирование в режиме МСМ подтвердило наличие областей обратной намагниченности в приповерхностном слое вдоль оси микропровода. Суммируя сказанное, можно предложить модель микропровода, в котором цилиндрическое ядро состоит из магнитомягкой фазы $\alpha\text{-Fe}$, а поверхностные слои – из аморфной фазы $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ (рис. 1).

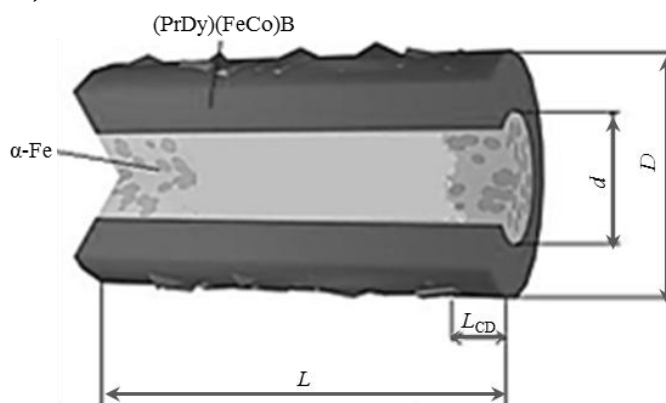


Рис. 1. Схематическое изображение магнитного микропровода диаметром $D=40\text{--}70$ мкм, содержащего ядро $\alpha\text{-Fe}$ диаметром $d=30\text{--}50$ мкм и поверхностные слои аморфной фазы $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$. Пятна на концах микропровода длиной $L=1\text{--}20$ мм отвечают концевым доменам длиной L_{CD}

Еще одним свидетельством наличия ядра и оболочки является простой опыт, в котором микропровода погружаются в жидкий азот. В результате наблюдается расщепление микропроводов вдоль их оси на две половины цилиндра с плоским сечением. Такое расщепление становится возможным благодаря сильному различию коэффициентов линейного теплового расширения (КЛТР) железного ядра ($11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и редкоземельной оболочки ($4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). При резком охлаждении с комнатной температуры до 77 К возникают значительные механические напряжения вдоль оси микропровода в области контакта железного ядра с редкоземельной оболочкой. Это приводит к разрушению микропровода и разделению его на части правильной геометрической формы.

Для исследования объемных магнитных свойств использовали одиночный микропровод. Получена узкая петля магнитного гистерезиса с коэрцитивной силой 105 Э. Форма петли близка к прямоугольной при ориентации внешнего магнитного поля вдоль длинной оси микропровода (рис. 1). Отношение намагниченности насыщения M_S к остаточной намагниченности M_R в этой ориентации микропровода близко к 1, так что параметр прямоугольности $1-M_R/M_S$ достигал значений 0,93–0,96, свойственных бистабильным магнитным системам. Если внешнее магнитное поле направлено перпендикулярно оси микропровода, то форма петли гистерезиса становилась округлой и показатель ее прямоугольности значительно уменьшался. Это свидетельствует о том, что главная ось намагниченности направлена вдоль оси микропровода.

Известно, что ядро микропровода обычно является однодоменным, но на его концах поле рассеяния наиболее сильно и приводит к появлению многодоменной структуры [12, 13]. Многодоменная область концевых замыкающих доменов характеризуется определенной длиной L_{CD} (рис. 1) [14]. Для того чтобы экспериментально определить ее длину нужно укорачивать провод до тех пор, пока прямоугольная петля гистерезиса не сменится на более пологую петлю неправильной формы. В данных опытах при укорочении длины микропровода с 0,8 до 0,2 мм коэрцитивная сила уменьшалась со 100 до 20 Э, при этом изменялись наклон и форма петли гистерезиса. Значение «прямоугольности» петли гистерезиса уменьшалось почти в 5 раз – с 0,93 до 0,18. Таким образом, удвоенная критическая длина мультидоменной области составляла $L_{CD}=0,6-0,8$ мм. Меньше этой длины петля гистерезиса становится асимметричной, что указывает на возникновение эффекта обменного смещения на интерфейсе между фазой α -Fe и аморфной фазой (PrDy)(FeCo)B (врезка на рис. 2, б).

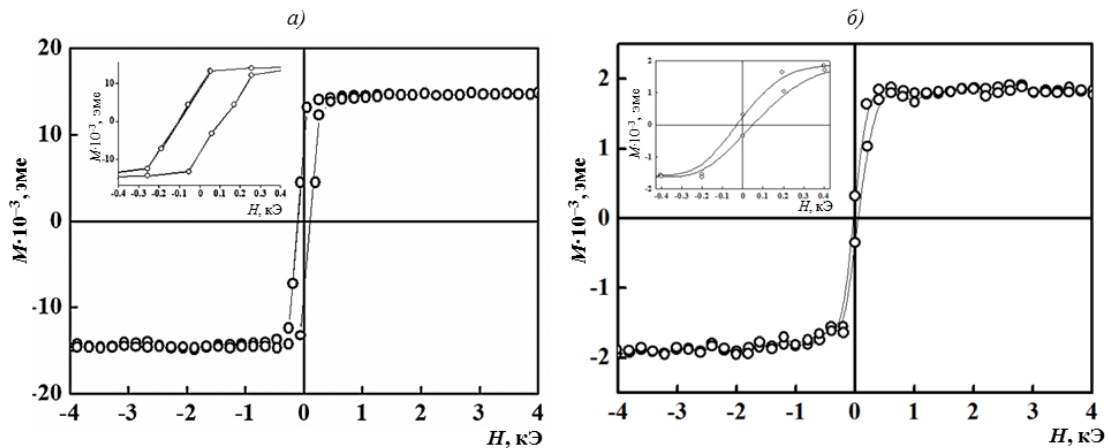


Рис. 2. Петли магнитного гистерезиса одного из того же микропровода длиной 0,8 (а) и 0,3 мм (б), записанные с помощью СКВИД-магнитометра при температуре 300 К (на врезках показаны низкополевые фрагменты петель гистерезиса; ось микропровода ориентирована вдоль поля)

Подтверждением однодоменности ядра и наличия концевых доменов, а также несимметричной петли гистерезиса, обусловленной обменным смещением, являются петли магнитного гистерезиса, записанные на конце микропровода и в его средней части с помощью микроскопа Керра (рис. 3).

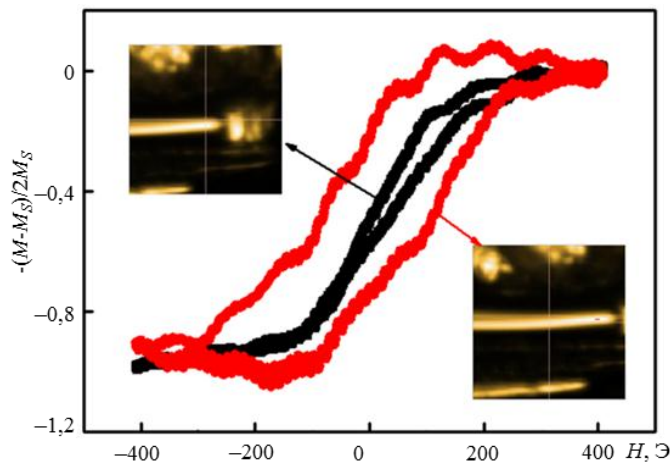


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса, записанные с помощью микроскопа Керра при температуре 300 К в участках микропровода, отмеченных перекрестием на врезках

Видно, что правильная форма петли, близкая к наклонному прямоугольнику в центре микропровода с длиной менее критической, сменяется на асимметричную петлю на конце того же микропровода. Такая асимметрия, как известно, может быть связана с наведенной анизотропией и со сдвигом петли гистерезиса по намагничивающему полю при контакте ферромагнитного и антиферромагнитного материалов [15–17]. Таким образом, локальная микроскопия Керра, позволяющая получать локальные петли гистерезиса, характеризующие малые области размером 5 мкм, показывает, что концы микропроводов обладают многодоменной структурой, в отличие от центральной однодоменной части. Этот вывод находится в полном соответствии с данными СКВИД-магнитометрии, которая приводит к аналогичному выводу.

Результаты и обсуждение

Из научно-технических литературных данных известно, что функциональные микропровода, пригодные для промышленного применения, должны удовлетворять следующим условиям:

- диаметр не должен превышать 50 мкм;
- поле переключения намагниченности должно лежать в диапазоне 30–100 Э;
- форма петли магнитного гистерезиса должна быть близкой к прямоугольной, с тем чтобы характер перемагничивания мог называться магнитным переключением (магнитная бистабильность).

Последнее условие обеспечивается положительным значением константы магнитострикции и длиной микропровода, превышающей удвоенный размер области концевых замыкающих доменов. Полученные результаты показывают, что все эти условия выполняются в данных опытах.

В железных микропроводах, покрытых стеклянной оболочкой, все полезные эффекты, которые могут быть использованы для изготовления из них сенсоров, основаны на различии коэффициентов магнитострикции ядра и оболочки или на различии значений КЛТР. В поле магнитного насыщения ~ 100 Э ядро такого микропровода удлиняется в $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-6}$ раз, а стеклянная оболочка, обладая нулевой магнитострикцией, не удлиняется. Поэтому нетрудно подсчитать, что величина магнитных напряжений, которая при этом возникает на поверхности раздела железа и стекла составляет $\sigma = E \cdot \varepsilon = 0,5\text{--}1$ МПа (где $E \approx 200$ ГПа – модуль упругости железа). Этих напряжений оказывается достаточно для значительного изменения магнитной восприимчивости сердечника микрокатушки в магнитоимпедансном сенсоре. В микропроводах, покрытых редкоземельной оболочкой вместо стекла, можно ожидать относительной деформации оболочки в 10 раз большей потому, что коэффициент магнитострикции (например, в магнитном материале NdFeB) в 10 раз превышает эту величину в α -Fe [7]. Такой же порядок величины магнитострикции имеют и другие редкоземельные магниты типа RE–TM–B. В результате удлинение ядра микропровода в данных опытах в $5 \cdot 10^{-6}$ раз будет происходить вместе с удлинением оболочки в $5 \cdot 10^{-5}$ раз, что вызовет почти десятикратное увеличение механических напряжений σ (до 5–10 МПа) и соответствующей чувствительности сенсора магнитного поля. Поэтому полученные микропровода по своим техническим характеристикам значительно превышают известные широко используемые промышленные образцы.

Аморфная редкоземельная оболочка имеет значительную эластичность и коррозионную стойкость, не является хрупкой и почти не вносит искажений в магнитные свойства микропроводов, поскольку коэрцитивная сила аморфного материала стремится к нулю. Магнитное насыщение аморфной оболочки происходит в значительно более сильных полях по сравнению с рабочим диапазоном полей железного ядра микропровода, что дает лишь небольшой вклад в наклон почти прямоугольной петли магнитного гистерезиса со стороны оболочки.

Из экспериментальных данных следуют все остальные требования к магнитному микропроводу. Прямоугольность петли гистерезиса у длинных микропроводов (рис. 2, а) или в их центре (рис. 3) достигает значений 0,93–0,96, что свидетельствует о наличии бистабильности магнитного состояния. Есть и дополнительное, пока мало исследованное явление, которое заключается в асимметричной форме локального магнитного гистерезиса концов провода. Известно, что отсутствие симметрии гистерезиса возникает в случае особых магнитных состояний на границе между антиферромагнетиком и ферромагнетиком. Возникновение таких состояний становится возможным при охлаждении композита в магнитном поле с температуры больше температуры Кюри. Обмен между ферро- и антиферромагнетиком в этом случае дает прибавку к обычному обменному взаимодействию и называется сдвигом намагниченности – BIAS (байес). В данных опытах использовали, по существу, оболочку на основе PrDyFeCoB , в которой намагниченности подрешеток PrDy и FeCo связаны антиферромагнитным взаимодействием и направлены противоположно друг другу. Такие магнитные состояния называют ферримагнетиками, поэтому, по существу, имеет место интерфейс между ферромагнитным ядром $\alpha\text{-Fe}$ и антиферромагнетиком состава PrDyFeCoB . Сдвиг намагниченности приводит к асимметрии петли гистерезиса, наличие которой подтверждает структурные исследования микропровода (рис. 1).

Таким образом, благодаря методу экстракции жидкой капли расплава удалось создать двухфазный микропровод со значительной долей аморфной фазы, которая вносит существенный вклад в процесс перемагничивания единичного микропровода. Отметим, что одна из технологий изготовления постоянных редкоземельных магнитов [18] включает стадию приготовления аморфной фазы, которая затем кристаллизуется, образуя кристаллиты с заданным направлением главных осей намагниченности (магнитной текстурой). Именно эта стадия приводит к получению микропроводов, обладающих функциональными свойствами.

Заключения

1. Методом экстракции капли расплава состава $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ в электронном пучке получены микропровода требуемых диаметров (40–200 мкм) и длин (1–20 мм). Микропровода, как правило, содержали ядро поликристаллической фазы $\alpha\text{-Fe}$ (52% (объемн.)) и оболочку аморфного сплава $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ (~48% (объемн.)). Такое распределение химического состава фаз в микропроводе вызвано высокой скоростью охлаждения расплава $\sim 10^6$ К/с.

2. В одиночном микропроводе диаметром 50 мкм и длиной 1–20 мм наблюдается магнитное бистабильное состояние, характеризующееся прямоугольной петлей магнитного гистерезиса с полем переключения намагниченности 50–100 Э. Показатель прямоугольности петель гистерезиса составляет 0,93–0,96.

3. Укорочение микропровода до длины $< 0,3$ мм приводит к резкому падению коэрцитивной силы и уменьшению параметра прямоугольности петли магнитного гистерезиса в ~ 5 раз. При длине провода меньше критической однодоменная структура ядра разбивается на домены.

4. Локальные петли магнитного гистерезиса, полученные с помощью микроскопии Керра, показывают симметричную петлю, близкую по форме к прямоугольной петле в центре микропровода, и асимметричную петлю, сходную с той, что получена в СКВИД-магнитометре при укорочении микропровода до длины менее критической. Это подтверждает применимость классических представлений о доменной структуре магнитных микропроводов как о однодоменных объектах с мультидоменными областями на концах микропровода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Varga R., Zhukov A., Zhukova V., Blanco J. M., Gonzalez J. Supersonic domain wall in magnetic microwires // *Physical Review B*. 2007. Vol. 76. P. 132406. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.132406.
2. Ivanov Yu.P., del Real R.P., Chubykalo-Fesenko O., Vázquez M. Magnetic reversal modes in cylindrical nanowires // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 115. P. 063909. DOI: 10.1088/0022-3727/46/48/485001/meta.
3. Velazquez J., Vazquez M. An analysis of interacting bistable magnetic microwires: from ordered to chaotic behaviours // *Physica B: Condensed Matter*. 2002. Vol. 320. P. 230–235.
4. Peng H., Qin F., Phan M. Ferromagnetic microwire composites. From Sensors to Microwire applications. Series: Engineering Materials and Processes. Springer, 2016. P. 245. DOI: 10.1007/978-3-319-29276-2.
5. Szary P., Luciu I., Duday D., Périgo E.A., Wirtz T., Choquet P., Michels A. Synthesis and magnetic properties of Ta/NdFeB-based composite microwires // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 117. P. 17D134. DOI: 10.1063/1.4917058.
6. Yamamoto K., Irie T., Takeuchi M. Influence of Cooling Rate on Constituent Phases and Distribution of Elements in (Nd, Dy)–Fe–B Magnet Alloys // *Journal of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 2016. Vol. 63. P. 630. DOI: 10.2497/jjspm.63.630.
7. Algarabel P.A., Del Moral A., Ibarra M.R., Marquina C. High field magnetostriction and magnetic thermal expansion of RE₂Fe₁₄B hard intermetallics // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1992. Vol. 114. P. 161.
8. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Резчикова И.И., Бузенков А.В. Фазовый состав спеченных материалов системы Nd–Dy–Fe–Co–B // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S5. С. 95–100. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-95-100.
9. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П., Резчикова И.И., Валеев Р.А., Давыдова Е.А. Фазовый состав спеченных материалов системы Pr–Dy–Fe–Co–B // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №S2 (39). С. 5–10. DOI: 10.18577/2071-9170-2015-0-S2-5-10.
10. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Чередниченко И.В., Резчикова И.И., Валеев Р.А., Пискорский В.П. Влияние содержания меди на фазовый состав и магнитные свойства термостабильных спеченных магнитов систем Nd–Dy–Fe–Co–B и Pr–Dy–Fe–Co–B // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №S2. С. 11–19. DOI: 10.18577/2071-9170-2015-0-S2-11-19.
11. Моргунов Р.Б., Коплак О.В., Таланцев А.Д., Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А. Феноменология петель магнитного гистерезиса в многослойных микропроводах α -Fe/DyPrFeCoB // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2019. №7 (79). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-67-75.
12. Severino A.M., Gómez-Polo C., Marín P., Vázquez M. Influence of the sample length on the switching process of magnetostrictive amorphous wire // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1992. Vol. 103. P. 117. DOI: 10.1016/0304-8853(92)90244-I.
13. Zhukov V., Zhukova A., Blancoc J.M., Cobeno A.F., Vazquez M., Gonzalez J. Magnetostriction of Co-Fe-Based Amorphous Soft Magnetic Microwires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003. Vol. 151. P. 258–259. DOI: 10.1007/978-3-319-48220-0_29.
14. Gudoshnikov S.A., Grebenshchikov Yu.B., Ljubimov B.Ya. et al. Ground state magnetization distribution and characteristic width of head to head domain wall in Fe-rich amorphous microwire // *Physica Status Solidi A*. 2009. Vol. 206. No. 4. P. 613.
15. Ye J., del Real R.P., Infante G., Vazquez M. Local magnetization profile and geometry magnetization effects in microwires as determined by magneto-optical Kerr effect // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 113. P. 043904. DOI: 10.1063/1.4776730.
16. Varga R., Klein P., Jimenez A., Vazquez M. Study of the single domain-wall structure in glass-coated microwires // *Physica Status Solidi A*. 2015. Vol. 213. Issue 2. P. 356–362.
17. Sampaio L.C., Sinnecker E., Cernicchiaro G. et al. Magnetic microwires as macrospins in a long-range dipole-dipole interaction // *Physical Review B*. 2000. Vol. 61. P. 8976.
18. Королев Д.В., Резчикова И.И., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Моргунов Р.Б. Метод горячей деформации для изготовления постоянных магнитов системы РЗМ–Fe–B с использованием установок искрового плазменного спекания (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №4 (49). С. 11–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-11-18.

УДК 678.745.32

П.Н. Тимошков¹, Д.В. Севастьянов¹, М.Н. Усачева¹, А.В. Хрульков¹

СУЩЕСТВУЮЩИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПАН-ВОЛОКОН (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-68-74

Сырьем для получения углеродных волокон является прекурсор – полиакрилонитрил, из которого изготавливают полиакрилонитрильные волокна. В данной статье рассмотрены способы сополимеризации полиакрилонитрила (в растворе, в суспензии, в расплаве и в эмульсии) и способы формования из него волокон (методы мокрого, сухого, сухо-мокрого, электроформования, а также перспективный метод получения из расплава), технологический процесс получения волокон. Рассмотрены также преимущества и недостатки способов сополимеризации и методов формования.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, полиакрилонитрильные волокна, углеродные волокна, формование, полимеризация, ПАН-прекурсор.

P.N. Timoshkov¹, D.V. Sevastyanov¹, M.N. Usacheva¹, A.V. Khrulkov¹

EXISTING AND PROMISING TECHNOLOGIES FOR PRODUCING PAN FIBERS (review)

The raw material for the production of carbon fibers is a precursor – polyacrylonitrile, from which polyacrylonitrile fibers are made. This article discusses methods for copolymerization of polyacrylonitrile (in solution, in suspension, in melt and in emulsion), and methods for forming fibers from it (wet, dry, dry-wet methods, electrospinning, as well as a promising method for producing from melt), technological process receiving fibers. The advantages and disadvantages of copolymerization methods and molding methods are also considered.

Keywords: polyacrylonitrile, polyacrylonitrile fibers, carbon fibers, molding, polymerization, PAN-precursor.

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

Введение

В настоящее время композиционные материалы применяются повсеместно. В частности, углепластики применяются для производства пылезащитного устройства вертолетного двигателя [1]; углепластики, которые модифицируют углеродными наночастицами, применяются в разработке молниезащитных систем [2]; углерод-углеродные материалы используют для создания частей воздушно-космических самолетов, газотурбинных двигателей и других теплонагруженных деталей [3]. Для создания углеродных волокон, которые входят в состав этих материалов, необходимо сырье – полиакрилонитрил.

Полиакрилонитрильные волокна являются в настоящее время востребованным сырьем для производства углеродных волокон, используемых в высокотехнологических отраслях промышленности. Однако углеродные волокна на основе ПАН-прекурсора характеризуются высокой стоимостью производства, причем около половины стоимости приходится на изготовление прекурсора – полиакрилонитрильного волокна. Производство ПАН-волокна осуществляется главным образом посредством

дорогостоящей технологии формования из раствора, которая к тому же является экологически небезопасной вследствие использования большого количества летучих органических и неорганических растворителей.

Данный аналитический обзор выполнен в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы», комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [4–6].

Синтез полиакрилонитрила

Различают две группы полиакрилонитрильных волокон: акриловые, которые содержат минимум 85% (по массе) акрилонитрила, и модакрильные, содержащие по меньшей мере 35% (по массе), но не более 85% (по массе) акрилонитрила. Для сомономеризации используют в основном галогенированные этиленовые ненасыщенные мономеры [7].

Полиакрилонитрил получают из акрилонитрила сополимеризацией в эмульсии, в расплаве, в растворе или в суспензии.

В случае сополимеризации в растворе процесс формования волокон полиакрилонитрила отличается от аналогичного процесса для других химических волокон, так как сополимер растворяется в ограниченном числе растворителей, которые являются гидрофильными нелетучими или малолетучими веществами [8]. Растворитель выбирают с учетом используемой фильеры, будущей структуры и физико-механических свойств волокон. Следует использовать растворитель, который растворяет и полимер, и мономер [9].

В промышленности используют следующие растворители: диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО), азотную кислоту, этиленкарбонат, концентрированные водные растворы лиофильных солей. Преимуществом получения полиакрилонитрила в растворе является простота и непрерывность технологии производства и формования полимера. В этом методе отсутствуют несколько операций, которые присутствуют в суспензионном методе: осаждение полимера из суспензии, промывка, сушка, растворение полимера для получения формовочного раствора [9]. Но данный метод имеет несколько недостатков: сложность в достижении высокой молекулярной массы из-за частого обрыва полимерной цепи, тяжелое удаление ионных мономеров и некоторых мономеров, таких как винилацетат и винилхлорид, которые не могут быть использованы из-за медленной скорости реакции [7].

При эмульсионной сополимеризации реакцию проводят в воде с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) и использованием окислительно-восстановительных инициаторов. Частицы полимера, которые образовались в процессе реакции, выпадают в осадок, но продолжают рост, так как содержат макрорадикалы. В этом методе у полимера получается широкое молекулярно-массовое распределение. Эмульсионная полимеризация используется в основном для формирования модакрильных волокон [7, 10, 11].

При суспензионной сополимеризации получается полимер более высокой молекулярной массы, при этом можно варьировать составы сополимеров в широком диапазоне и применять установки большей мощности [11]. Этот метод имеет ряд достоинств: возможно регулировать получаемый сополимер по составу, осадительную ванну проще регенерировать, готовый полиакрилонитрил не имеет низкомолекулярных остатков.

Полимеризация в расплаве (в массе, в блоке) является доступным методом, но он ограничен из-за автокаталитической природы процесса и высокой вязкости. Полимеризацию ведут до конверсии 40–50%. Метод не применяется в промышленности [7].

Методы формования волокон полиакрилонитрила

В настоящее время в промышленности используют несколько методов формирования ПАН-волокон – из расплава (пока не реализован), мокрый, сухой и сухо-мокрый методы. Сухой метод разделяют на два способа: непосредственно сухой метод и его разновидность – электроформование. Все эти способы (кроме последнего) основаны на продавливании жидкого полимера через отверстия фильеры в раствор, который вызывает коагуляцию полимера, после чего волокна затвердевают [9].

В общем случае технологический процесс получения волокон включает следующие стадии [8, 10]:

- синтез полимера, получение формовочного раствора и подготовка его к формованию;
- продавливание готового раствора через фильеры, формование (коагуляция) волокон, вытягивание, промывка, сушка;
- регенерация растворителя.

При сухом методе производства формование нитей происходит в прядильной шахте. Растворители испаряются из раствора полимера от подведенного тепла. При этом методе формования растворители – неполярные и негигроскопичные, но характеризуются небольшой электропроводностью и электризуются статическим электричеством; для интенсивного испарения в прядильной шахте они должны быть летучими. Для того чтобы использовать растворители повторно, их конденсируют из газовой смеси. После испарения растворителя волокна выводят из шахты, принимают на бобину, вытягивают в 6–7 раз, промывают и сушат [9, 12–14].

Сухой метод формования имеет следующие недостатки: небольшая производительность, сложность в аппаратном оформлении, использование формовочных растворов с высокой концентрацией. Рационально изготавливать этим методом можно нити бесконечной длины, так как из штапельного волокна не успевает удалиться растворитель [12].

При одной из разновидностей сухого формования – электроформовании – не используют фильеры, волокна формируют под действием электрических сил. Преимуществом данного метода является простота в аппаратном оформлении, высокая эффективность, разнообразный ассортимент выпускаемой продукции за счет изменения толщины, поверхностной плотности и микроструктуры материала. Этим методом получают микро- и наноразмерные волокна [15].

Мокрый метод формования является самым распространенным способом, который не требует охлаждения во время процесса отвердевания жидких нитей. Недостатком такого метода является низкая скорость формования. Для формования требуется определенная молекулярная масса, концентрация полимера 20–23% и, как правило, наивысшая вязкость раствора. Если молекулярная масса полиакрилонитрила будет меньше 10000, то нити не сформируются [9, 12].

При сухо-мокром методе сополимер проходит вначале через небольшой воздушный зазор перед входом в осадительную ванну [7].

Для сухо-мокрого и мокрого методов требуются водные или органические осадительные ванны. В качестве водной ванны используют разбавленный водный раствор органического растворителя, в котором проводилась полимеризация. В качестве коагулянта в такой осадительной ванне применяют воду. В производстве такие ванны не используют, так как это неэкономично. Имеется большое разнообразие органических ванн. В органических ваннах используют коагулянты (глицерин, керосин, изопропиловый спирт и др.), растворенные в растворителе, в котором проводилась полимеризация [9, 13, 16]. Материал, выходящий из осадительной ванны, представляет собой набухший гель, который содержит растворитель и коагулянт [7].

Поскольку сформированные нити являются хрупкими, их вытягивают на 400–1200% для придания прочности и эластичности. У полиакрилонитрила степень вытяжки больше, чем у высокопрочных химических волокон (СВМПЭ, кевлар), что является его характерной особенностью. Вытягивание проводят при нагревании горячим воздухом, водой или пропусканием над горячей поверхностью. Нити вытягивают между двумя роликами или триовальцами [9, 12, 13, 17]. Далее волокна промывают в холодной или горячей воде, при необходимости отбеливают, сушат горячим воздухом и проводят термофиксацию. Последнюю стадию проводят либо с сушкой, либо отдельно после нее. При этом не следует допускать перегрева волокон $>120^{\circ}\text{C}$ из-за возможности пожелтения [8, 9].

В то время как мокрый способ формования является дорогостоящим и к тому же экологически небезопасным, метод формования из расплава не требует растворителей (и их дальнейшей регенерации) и позволяет исключить потери полимера; при этом увеличивается скорость производства. Недостатками метода получения из расплава являются его высокая вязкость (эту проблему можно решить путем полимеризации до конверсии $\sim 50\%$) и зависимость от температуры (если использовать инициатор с высокой скоростью распада, то скорость полимеризации будет зависеть от количества введенного инициатора) [10].

Метод формования из расплава разработан недавно и основан на разложении нерасплавившегося полимера при температуре $280\text{--}300^{\circ}\text{C}$. Для проведения этого метода можно применять сополимеры акрилонитрила, которые содержат большое количество второго гибкоцепного мономера – например, метилакрилата и других эфиров акриловой кислоты, итаконовой и акриловой кислоты, акриламида, винилацетата, действующих как внутренние пластификаторы [9, 18].

Из готовых волокон полиакрилонитрила изготавливают углеродные волокна, которые используют для изготовления композиционных материалов. В общем случае производство углеродных волокон имеет следующие стадии [19]:

- предварительную обработку, при которой ПАН-волокна нагревают до температуры $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ для придания огнестойкости (на данной стадии происходит частичное окисление);
- высокотемпературный прогрев, который приводит к получению карбонизированных (если температура прогрева $1000\text{--}1500^{\circ}\text{C}$) или графитизированных (если температура прогрева $2500\text{--}2800^{\circ}\text{C}$) волокон;
- обработку поверхности волокон;
- аппретирование или шлихтование.

За последние 5 лет возможность разработки технологии формования ПАН-волокон из расплава изучалась несколькими научными группами. Так, группа под руководством профессора Иоганна Ганстера из Фраунгоферовского института прикладных исследований полимеров разработала расплавную технологию получения ПАН-прекурсора ComCarbon[®], которая позволяет сэкономить $\sim 60\%$ его стоимости [20]. Технология включает формирование волокон из расплава специально разработанных для этой цели сополимеров ПАН, которые характеризуются заданным составом и пониженным содержанием мономеров. Полученные по расплавной технологии мультифиламентные (комплексные) ПАН-волокна предварительно переводят в неплавкое состояние (в технологии ComCarbon[®] данная стадия носит название пре-стабилизации), а дальше подвергают обычным для производства углеродного волокна стадиям: стабилизации (окисление при средних температурах в диапазоне $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$) и карбонизации при температуре 1600°C . Пре-стабилизацию можно проводить несколькими способами. По одному из них прекурсор переводят в неплавкое состояние благодаря поперечным

внутренним сшивкам между молекулами сополимеров ПАН, которые образуются в результате электронно-лучевой или ультрафиолетовой обработки только что сформованных волокон; второй способ предусматривает химическую обработку сформованных волокон, инициирующую циклизацию содержащихся в сополимерах отдельных не ПАН-фракций, благодаря чему волокно переводится в тугоплавкое и даже неплавкое состояние. На данную технологию подана заявка на международный патент [21].

Следует отметить, что в зависимости от содержания сомономеров изменяется характер термического разложения. Наличие сомономеров замедляет образование лестничной структуры на стадии предварительной обработки или уменьшает скорость образования сшитой молекулярной структуры. Следовательно, огнестойкость волокон зависит от содержания сомономеров [19].

При смешении воды и готового полимера полиакрилонитрила, приблизительно равных по массе, снижается температура плавления. Вода оказывает пластифицирующее действие на полиакрилонитрил и блокирует полярное взаимодействие между нитрильными группами, а также приводит к понижению температуры плавления (180°C при 33%-ном содержании воды), что делает возможным получение волокон из расплава. Однако при длительном нагревании $>185^{\circ}\text{C}$ полиакрилонитрил начнет гидролизываться [22].

Успешно проведено также формование волокон из расплава тройного сополимера «акрилонитрил/метилакрилат/метилметакрилат» (с соотношением 93:5,5:1,5) в присутствии 12–28% (по массе) воды с вязкостью 4,5–5,4 г/дтекс [23].

В другом исследовании проведено формование волокон из расплава из смеси полиакрилонитрила и пропиленкарбоната при 190°C [24].

В работе [25] сополимер акрилонитрила (85% мольн.) и метилакрилата (15% мольн.) получали эмульсионной сополимеризацией при температуре 60°C , после чего из готового сополимера расплавленным методом получали полые волокна.

В работе [26] исследовано формование ПАН-волокон из расплава с использованием в качестве пластификатора ионной жидкости, в качестве которой выступает 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид. Указанный запатентованный [27] способ, позволяет не только снизить стоимость ПАН-волокон, но и осуществить их *in situ* модифицирование. В работе [28] той же научной группы исследованы структура и свойства ПАН-волокон, полученных формованием из расплава при температуре $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$.

В статье [29] представлен способ получения углеродных волокон из волокон на основе сополимеров ПАН. ПАН-волокна получали сополимеризацией акрилонитрила (83%) и метилакрилата (16%) с незначительной добавкой итаконовой кислоты (1%) в условиях СВЧ-излучения мощностью 100 Вт. Формование ПАН-волокон проводили в атмосфере азота из расплава при температуре 190°C (скорость нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), которая соответствует температуре плавления сополимера. После формования волокон из ПАН-прекурсора их химически модифицировали посредством обработки водным раствором (3% (по массе)) перманганата калия в течение 4 ч. Затем проводили стабилизацию на воздухе с последующей карбонизацией в атмосфере азота при температуре 800°C . Разработанная технология позволяет получать углеродные волокна приемлемой стоимости с контролируемым размером пор.

В работе [30] сообщается о получении волокон сополимера акрилонитрила с 1-винилимидазолом методом формования из расплава. Указанные волокна используют как прекурсоры для получения углеродных волокон. В качестве пластификатора применяется олигомер, получаемый сополимеризацией акрилонитрила и метил-2-(1Н-имидазол-1-ил) акрилата. Использование пластификатора в количестве 8% (по массе) обеспечивает снижение температуры стеклования сополимера со

115 до 75°C, что увеличивает температурный диапазон формования. Полученные из ПАН-прекурсора углеродные волокна характеризуются пределом прочности при растяжении 1,9 ГПа и модулем упругости 190 ГПа.

Авторы работы [31] исследовали сополимеры акрилонитрила и метилакрилата, используемые как прекурсоры для получения углеродных волокон. Сополимеры синтезировали посредством эмульсионной полимеризации смесей с различным содержанием метилакрилата. Оптимальными признаны составы, содержащие >15% (мольн.) метилакрилата. Установлено, что соответствующие сополимеры подвергаются формованию из расплава при температуре >190°C без поперечной сшивки и циклизации. В результате формования получены волокна плотностью 1,18 г/см³ и диаметром 15–20 мкм. Стабилизацию волокон прекурсора проводили посредством термообработки при температурах до 250°C в условиях облучения электронным пучком, что позволило избежать сплавления волокон. Углеродные волокна получали путем пиролиза стабилизированных ПАН-волокон в атмосфере азота. Синтезированные из ПАН-прекурсора углеродные волокна характеризуются пределом прочности при растяжении 1,37 ГПа и модулем упругости 110 ГПа.

Заключение

Несмотря на существующие проблемы, очевидна необходимость освоения и развития производства полиакрилонитрильных волокон из расплава, так как это позволит снизить стоимость углеродного волокна и повысить возможность более широкого применения его в различных отраслях промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Макрушин К.В., Рысин Л.С. Полимерные композиционные материалы для изготовления пылезащитного устройства перспективного вертолетного двигателя // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №1 (50). С. 58–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.
2. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
3. Гуняев Г.М., Гофин М.Я. Углерод-углеродные композиционные материалы // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 62–90.
4. 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.
5. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
6. Каблов Е.Н. Россия на рынке интеллектуальных ресурсов // *Эксперт*. 2015. №28 (951). С. 48–51.
7. Bunsell A.R. *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibers*. Elsevier, 2018. 1033 p.
8. Пакшвер А.Б., Геллер Б.Э. *Химия и технология производства волокон нитрон*. М.: Госхимиздат, 1960. 148 с.
9. Роговин З.А. *Основы химии и технологии химических волокон* в 2 т. М.: Химия. 1974. Т. 2. 344 с.
10. Беркович А.К., Сергеев В.Г., Медведев В.А., Малахо А.П. *Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон*. М.: Изд-во МГУ, 2010. 63 с.

11. Химическая энциклопедия в 5 т. / гл. ред. Н.С. Зефирова. М.: Большая Российская энциклопедия. Т. 3: Мед – Пол, 1998. 641 с.
12. Волокна из синтетических полимеров / под ред. Р.М. Хилла. М.: Изд-во иностранной лит., 1957. 505 с.
13. Роскин Е.С. Химические волокна. М.–Л.: Химия, 1966. 135 с.
14. Пакшвер А.Б. Карбоцепные волокна. М.: Химия, 1966. 286 с.
15. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов [Электронный ресурс]. URL: <http://electrospinning.ru/elektrophormovanie-voloknistyh-materialov/> (дата обращения: 22.10.2019).
16. Папков С.П. Полимерные волокнистые материалы. М.: Химия, 1986. 220 с.
17. Монкрифф Р.У. Химические волокна. М.: Изд-во науч.-техн. лит. РСФСР, 1961. 608 с.
18. Златоустова Л.А. Получение полиакрилонитрильных жгутов для углеродных волокон. автореф. ... канд. хим. наук. М., 2006. 16 с.
19. Симамура С. Углеродные волокна. Пер. с яп. / под ред. С. Симамуры. М.: Мир, 1987. 304 с.
20. ILA 2018: Cost-effective carbon fibers for light-weight construction [Электронный ресурс]. URL: https://www.iap.fraunhofer.de/en/press_releases/2018/ILA_2018.html (дата обращения: 22.05.2019).
21. Continuous method for producing a thermally stabilized multifilament thread, multifilament thread, and fiber: pat. WO2018130268A1; filed 10.01.17; publ. 19.07.18.
22. Frushour B.G. Water as a melting point depressant for acrylic polymer // Polymer Bulletin. 1982. Vol. 7 (1). P. 1–8.
23. Gupta A.K., Chand N. Effect of copolymerization on the crystalline structure of polyacrylonitrile // European Polymer Journal. 1979. Vol. 15 (10). P. 899–902.
24. Atureliya S.K., Bashir Z. Continuous plasticized melt-extrusion of polyacrylonitrile homopolymer // Polymer. 1993. Vol. 34 (24). P. 5116–5122.
25. Peng W., Han N., Tang X. et al. Preparation and characterization of melt-spun poly(acrylonitrile-methylacrylate) hollow fiber // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 332-334. P. 339–342.
26. Tian Y., Han K., Zhang W. et al. Influence of residence time on the structure of polyacrylonitrile in ionic liquids during melt spinning process // Materials Letters. 2013. Vol. 92. P. 119–121.
27. Process of melt-spinning polyacrylonitrile fiber: pat. US9644290B2; filed 31.03.09; publ. 09.05.17.
28. Liu S., Han K., Chen L., Zheng Y., Yu M. Structure and Properties of Partially Cyclized Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber-Precursor Fiber Prepared by Melt-Spun With Ionic Liquid as the Medium of Processing // Polymer Engineering and Science. 2015. Vol. 55 (12). P. 2722–2728.
29. Chae H.H., Kim B.-H., Lee S.H., Yang K.S. Preparation of carbon fiber from melt-spinnable PAN copolymer // Journal of the Korean Chemical Society. 2013. Vol. 57 (2). P. 289–294.
30. Batchelor B.L., Mahmood S.F., Jung M. et al. Plasticization for melt viscosity reduction of melt processable carbon fiber precursor // Carbon. 2016. Vol. 98. P. 681–688.
31. Lee J.H., Jin J.-U., Park S. et al. Melt processable polyacrylonitrile copolymer precursors for carbon fibers: rheological, thermal and mechanical properties // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2019. Vol. 71. P. 112–118.

УДК 66.017

Д.М. Давыдов¹, В.И. Титов¹, А.Ф. Летов¹, А.Н. Луценко¹**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА
В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-75-84

Проведена оценка трех методов определения содержания водорода в металлических материалах: оптико-эмиссионного, нагрева в токе инертного газа-носителя с кондуктометрическим окончанием и вакуум-нагрева с масс-спектрометрическим окончанием. Рассматривается оптимальная область применения каждого из рассмотренных методов при решении конкретных задач, направленных на определение содержания водорода с различными энергиями связи (водород общий, диффузионно-подвижный, сильно связанный) в металлических материалах.

Ключевые слова: водород, методы анализа, определение содержания водорода, металлические материалы, оптико-эмиссионный метод, нагрев в токе инертного газа-носителя, вакуум-нагрев.

D.M. Davydov¹, V.I. Titov¹, A.F. Letov¹, A.N. Lutsenko¹**COMPARATIVE EVALUATION OF METHODS
FOR DETERMINING THE CONTENT OF HYDROGEN
IN METAL MATERIALS**

Assesses three methods for determining the hydrogen content in metallic materials: optical emission, heating in a carrier inert gas with a conductometric termination, and vacuum heating with a mass spectrometric end. Also considers the optimal scope of each of the considered methods for solving specific problems aimed at determining the hydrogen content with different binding energies (common, diffusion-mobile, strongly bonded) in metallic materials.

Keywords: hydrogen, analysis methods, determination of hydrogen content, metallic materials, optical emission method, heating in a current of inert carrier gas, vacuum heating.

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

Введение

Металлические материалы на основе никеля, титана, алюминия и магния являются базовыми материалами для создания авиационной техники. Требования авиационных правил диктуют всестороннюю оценку свойств материалов и соблюдение паспортных характеристик в течение всего жизненного цикла изделий из сплавов на основе этих материалов – в процессе отливки, хранения, изготовления и эксплуатации детали [1–4].

Среди всех химических элементов, входящих в составы металлических материалов авиационного назначения, водород является одной из наиболее вредных примесей. Повышенное содержание водорода приводит к возникновению флокенов в сталях (рис. 1), а также дефектов в виде пузырей в алюминиевых сплавах. Водород в относительно небольших количествах вызывает появление газовой пористости в отливках, а при внедрении водорода в кристаллическую решетку происходит интенсивное охрупчивание и, как следствие, снижение механических характеристик материалов [5].

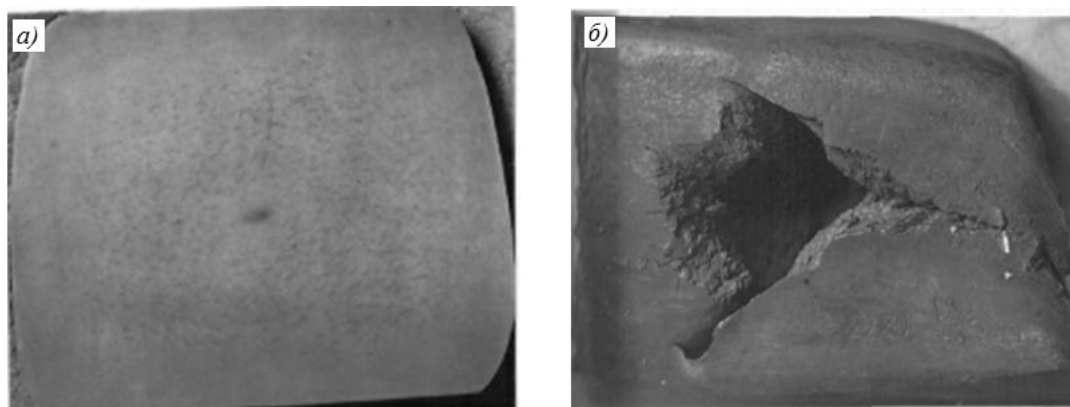


Рис. 1. Флокен в стали, вызванный повышенным содержанием водорода (а), и его раскрытие («скворечник») после горячей деформации (б)

Водород может диффундировать в места зарождения трещин в деталях и способствовать их более быстрому росту и, как следствие, разрушению детали (рис. 2).



Рис. 2. Хрупкое разрушение стального трубопровода (а) и расслаивающая коррозия алюминиевого сплава (б) [6]

Повышенное содержание водорода способствует значительному снижению продолжительности эксплуатации деталей из алюминиевых сплавов. Как видно на рис. 2, б, коррозия под напряжением алюминиевого сплава приводит к его самопроизвольному разрушению под действием не столько поверхностных коррозионных процессов, сколько из-за интенсивного наводороживания, увеличения внутренних напряжений, и появлению расслаивающей коррозии [7, 8]. Поэтому своевременное, точное и достоверное определение концентрации водорода в сплавах и изделиях из них является важной с точки зрения обеспечения безопасности эксплуатации воздушных судов, но в то же время достаточно сложной и трудоемкой задачей.

В данной статье рассмотрены основные методы количественного определения содержания водорода в металлических материалах и основные задачи, которые могут быть решены с их использованием.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [9].

Материалы и методы

Для проведения исследований использовали следующие металлические материалы:

- сплавы на основе титана – ВТ6, ВТ8 и ВТ20;
- интерметаллидные титановые сплавы – ВТИ-4 и ВИТ1;
- сплавы на основе алюминия – Д16 и В96; технический алюминий марки А99.

Определение содержания водорода проводили различными методами: спектральным оптико-эмиссионным (с фотоэлектронным окончанием), нагрева в токе инертного газа-носителя (с кондуктометрическим окончанием), вакуум-нагрева и вакуум-плавления (с масс-спектрометрическим окончанием).

Результаты и обсуждения

В данной статье рассмотрены три наиболее распространенных инструментальных метода определения содержания водорода в металлических материалах (рис. 3).

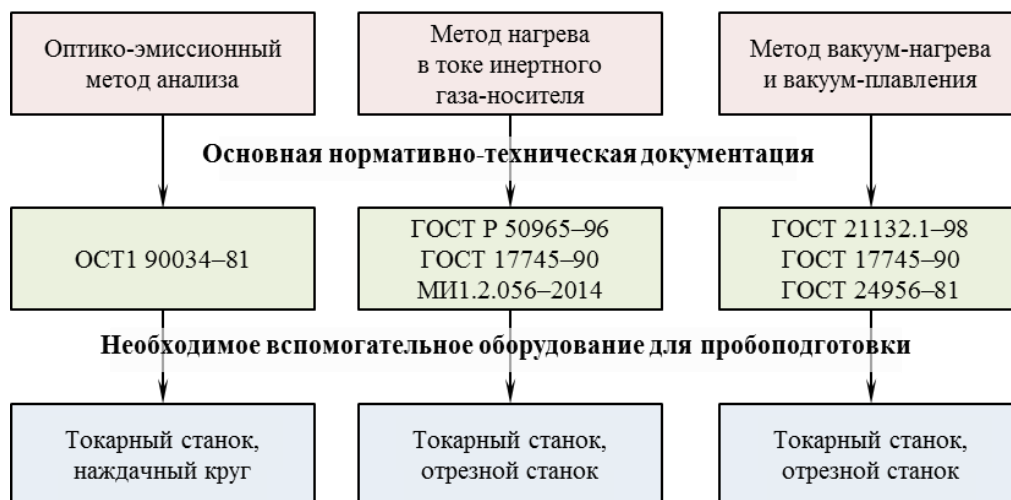


Рис. 3. Инструментальные методы определения содержания водорода в металлических материалах

Каждый метод имеет свои особенности, ограничения в использовании и применяется для решения определенных аналитических задач.

Оптико-эмиссионный метод анализа (в соответствии с ОСТ1 90034-81 «Сплавы титановые. Метод спектрального определения содержания водорода») применяется для определения содержания водорода в титановых сплавах с содержанием матричного элемента не менее 80% (по массе). Рассмотрим данный метод на примере спектрометрического комплекса на основе спектрографа ИСП-51, модернизированного встроенным дополнительным модулем – фотоэлектронной кассетой (рис. 4), являющейся системой регистрации спектра.



Рис. 4. Спектральный комплекс на основе спектрографа ИСП-51, модернизированного ФЭК

Сущность метода заключается в воздействии высокочастотного импульсного разряда на небольшую площадь поверхности исследуемого образца, в результате чего материал образца в месте разряда переходит в возбужденное состояние и испускает характеристическое излучение, которое, проходя через оптическую систему спектрографа, разлагается на спектр трехгранной призмой и поступает в регистрирующее устройство. По интенсивности спектральной линии водорода $\lambda_H=656,7$ нм в полученном спектре (рис. 5) определяют содержание водорода в исследуемом образце.

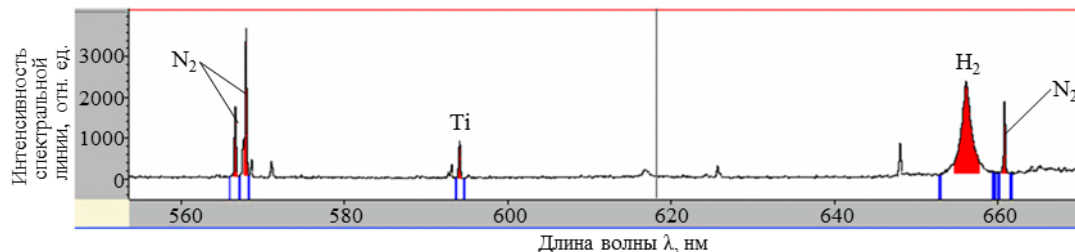


Рис. 5. Вид получаемого спектра для определения содержания водорода

Благодаря возможности изменения настроек параметров разрядного контура данный метод позволяет определять содержание водорода в титановых сплавах в широком диапазоне концентраций – от 0,001 до 0,5% (по массе).

Отличительной особенностью данного метода также является возможность определения водорода в локальных объемах с поверхности образца, что делает его незаменимым для решения определенных аналитических задач. Этот метод используется для определения содержания водорода в образцах титановых сплавов после технологических операций травления, а также в случае необходимости определения содержания водорода в локальных местах образца – например, в сварных швах и околошовных зонах.

Одной из интересных работ с применением данного метода являлась разработка нового раствора для технологической операции травления листовых образцов титановых сплавов. Результаты определения содержания водорода в таких образцах оптико-эмиссионным методом после обработки их различными экспериментальными растворами представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Содержание водорода в образцах ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов
после технологической операции травления**

Сплав	Условный номер раствора	Содержание водорода, % (по массе)	
		на поверхности образца	на глубине 30 мкм
BT8	Без обработки	–	0,0039
BT20		–	0,0030
BT6		–	0,0045
BT8	1	0,0085	0,0042
BT20		0,0076	0,0031
BT6		0,0088	0,0046
BT8	2	0,0132	0,0053
BT20		0,0120	0,0039
BT6		0,0130	0,0059
BT8	3	0,0181	0,0063
BT20		0,0155	0,0052
BT6		0,0193	0,0069

Как видно из результатов, представленных в табл. 1, различные растворы кислот наводораживают поверхность образцов на величину, практически не зависящую от марки сплава – содержание водорода в них находится на уровне допустимой погрешности измерения. После механической зачистки образцов на глубину 30 мкм остается следовое влияние растворов, при этом количество водорода зависит от первоначальной степени наводораживания поверхности применяемым раствором. Проведенное исследование позволило подобрать оптимальный состав раствора, обеспечивающий минимальное наводораживание образцов титановых сплавов – раствор 1.

Метод нагрева в токе инертного газа-носителя с кондуктометрическим окончанием применяется для определения содержания преимущественно общего водорода в сталях, а также в титановых, циркониевых и алюминиевых сплавах, не содержащих легколетучих легирующих элементов, таких как магний и литий, которые могут осесть на внутренних поверхностях газовой системы прибора и вывести из строя чувствительные детекторы. Данный метод крайне популярен у зарубежных исследователей. Во ФГУП «ВИАМ» этот метод реализован на анализаторе водорода в черных и цветных металлах RHEN-602 фирмы Leco (США) (рис. 6).



Рис. 6. Газоанализатор RHEN-602

Сущность метода заключается в нагреве образца (как правило, его плавлении или растворении в расплаве олова) в электродной импульсной печи прибора, в результате которого происходит выделение всех газовых и легколетучих примесей из образца в среду инертного газа-носителя. Полученная газовая смесь проходит систему абсорбентов и катализаторов, где задерживаются примеси, способные повлиять на результат анализа. Содержание водорода определяется по разнице теплопроводности рабочей и эталонной кондуктометрических ячеек.

Данный метод отличается высокой производительностью и применяется преимущественно для анализа общего водорода в больших партиях образцов, изготовленных из сталей и различных титановых сплавов.

В институте на RHEN-602 разработана методика измерений содержания водорода в интерметаллидных титановых сплавах ВТИ-4 и ВТИ1 методом нагрева в токе инертного газа аргона (МИ1.2.056–2014). Методика внесена в Федеральный реестр под № ФР.1.31.2014. 18471.

Содержание титана в указанных интерметаллидных сплавах [10, 11] составляет ~50% (по массе), в связи с чем для них невозможно применение оптико-эмиссионного метода. Содержание водорода, согласно паспортным данным на сплавы, не должно

превышать 30 ppm, что является низким показателем для титановых сплавов [12, 13]. В результате проведенных исследований осуществлен подбор оптимального режима работы прибора в процессе анализа и набраны статистические данные, обобщающие несколько сотен измерений. Содержание водорода в исследуемых интерметаллидных титановых сплавах ВТИ-4 и ВТИ-1 находилось в пределах 2–4 ppm и сопоставлялось на удовлетворительном уровне с результатами параллельных испытаний тех же проб, проведенных методом вакуум-нагрева (~3 ppm).

Третьим рассматриваемым методом определения содержания водорода в металлах и сплавах является *метод вакуум-нагрева и вакуум-плавления с масс-спектрометрическим окончанием*. Данный метод анализа применяется для определения содержания общего, растворенного и диффузионно-подвижного водорода в сталях и сплавах на любых основах (в том числе магниевых). Метод отличается высокой чувствительностью и точностью измерений при низкой производительности, а также позволяет разделять водород с различными энергиями связи.

Метод вакуум-нагрева и вакуум-плавления рассмотрен на примере анализатора водорода АВ-1 (рис. 7), разработанного фирмой ООО «НПК ЭПТ» (Россия).



Рис. 7. Анализатор водорода АВ-1

Принцип действия прибора заключается в нагреве исследуемого образца в высоковакуумной среде до температур, близких к температуре солидус сплава (в случае метода вакуум-нагрева), при которых из образца выделяются все газообразные примеси и пары легколетучих компонентов. Пары оседают на стенках механических ловушек и вымораживаются в азотной ловушке, температура в которой составляет 77 К. Легкие газообразные примеси ионизируются и разделяются в сильном электромагнитном поле по отношению заряда к массе. Детектор, настроенный на максимум ионов водорода, улавливает их и преобразует в электрический ток, многократно усиливающийся и поступающий в систему цифровой регистрации.

Во ФГУП «ВИАМ» данный метод применяется преимущественно для определения содержания растворенного водорода в алюминии и алюминиевых сплавах (в том числе магниевых- и литийсодержащих) и диффузионно-подвижного водорода в сталях с преобладающей мартенситной структурой. На анализаторе водорода АВ-1 также проводятся исследования по определению содержания общего и растворенного водорода

в сплавах на основе Nb, Cu, W, Zr, Pb, Mo, Cr и других элементов. Следует отметить, что для определения содержания водорода методом вакуум-нагрева в сплавах с высоким содержанием магния и лития, а также в высокодисперсных порошках на различных основах необходимо применять специальные тигли, изготавливаемые, как правило, из железа марки «Армко».

Одной из наиболее интересных работ, выполненных на анализаторе водорода АВ-1, является определение содержания поверхностного и растворенного водорода в пластинах из алюминия и алюминиевых сплавов, которые находились на натурной экспозиции на климатических площадках, расположенных в штатах Флорида и Аризона (США), в течение одного года и двух лет соответственно. Процесс коррозии алюминиевых сплавов, как и многих металлов, образующих защитную пассивную пленку на поверхности, сопровождается наряду с растворением металла интенсивным наводороживанием поверхностных слоев. Методика проведения экспериментов по определению количества выделенного водорода и анализа результатов приведена в работе [14]. Пластины из технического алюминия марки А99 и алюминиевых сплавов Д16 и В96 анализировали на содержание водорода с предварительным обезжириванием, но без удаления поверхностного коррозионного слоя. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Содержание водорода в образцах алюминия и алюминиевых сплавов
после экспозиции на климатических площадках во Флориде и Аризоне**

Сплав	Условный номер образца	Место и продолжительность экспозиции	Содержание водорода, % (по массе)		
			поверхностного	растворенного	общего
Д16	1	Аризона 1 год	0,48	0,66	1,14
	2	Флорида 1 год	0,59	0,64	1,23
В96	3	Аризона 1 год	0,90	0,81	1,71
	4	Флорида 1 год	1,71	1,64	3,35
	5	Флорида 2 года	1,88	1,03	2,91
Д16	6	Флорида 2 года	0,45	1,79	2,24
А99	7	Флорида 1 год	0,27	1,57	1,84
	8	Аризона 1 год	0,43	1,62	2,05

Для каждого образца проведено по четыре параллельных измерения. В табл. 2 представлены средние значения полученных измерений по каждому образцу. Как видно из результатов анализа, образцы 1–3, продолжительность экспозиции которых составила 1 год, имеют приблизительно равное количество поверхностного и растворенного водорода. В образцах, продолжительность экспозиции которых составила 2 года, в случае сплава Д16 (образец 6) наблюдается значительное повышение растворенного водорода, а в случае сплава В96 (образец 5) – значительное увеличение количества поверхностного водорода и незначительное – растворенного, по сравнению с образцом 3. Образец 4 имел сильно развитую коррозию и трещины, в результате чего содержание водорода в нем значительно больше и не сопоставимо с другими образцами [15–17]. Образцы алюминия марки А99 имеют относительно небольшую долю поверхностного водорода при высокой доле растворенного.

На основании полученных результатов исследований можно сделать выводы о том, что при экспозиции образцов в агрессивных климатических условиях в результате коррозии происходит перераспределение содержания водорода с различными энергиями связи, сильно зависящее от марки сплава (системы легирования), типа преобладающей коррозии и от продолжительности экспозиции образцов. В результате принято решение о дальнейшем продолжении работы, результаты которой помогут оценить влияние типа и скорости распространения коррозионного повреждения образцов из алюминия и алюминиевых сплавов на перераспределение водорода с различными энергиями связи, а также оценить изменение механических характеристик (предела прочности, относительной деформации) в зависимости от содержания водорода.

Каждый из представленных в данной статье методов имеет свои особенности использования, преимущества и недостатки (табл. 3).

Таблица 3

Сравнение характеристик рассматриваемых методов определения содержания водорода в металлических материалах

Характеристика	Значение характеристики, определяемой методом		
	поверхностным оптико-эмиссионным	объемным	
		нагрева в токе инертного газа-носителя	вакуум-нагрева или вакуум-плавления
Порядок чувствительности, % (по массе)	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Погрешность результатов измерений*, % (отн.)	10–15	5–10	3
Среднее время параллельного измерения, мин	2	8	80
Среднее время подготовки прибора к анализу, ч	1,5	3–4	3–4
Продолжительность калибровки, ч	3	1	1–4**
Производительность, образцов***/день	5	10	1

* При определении содержания водорода в титановых сплавах.

** При загрузке образцов и/или включении прибора: 3–4 ч; при начале работы на приборе из режима ожидания: 1 ч.

*** Имеются ввиду исходные образцы для анализа – из каждого образца изготавливают пробы для проведения четырех параллельных измерений.

Данные, представленные в табл. 3, получены эмпирически при проведении большого количества исследований рассматриваемыми методами анализа и могут не совпадать с данными, приведенными в нормативно-технической документации на оборудование.

Заключения

По результатам проведенного сравнительного анализа трех методов определения водорода в металлических материалах можно сделать следующие выводы.

1. Установлено, что оптико-эмиссионный метод определения содержания водорода с фотоэлектронной регистрацией спектра обладает средней производительностью, но является наименее точным из рассмотренных методов и применим только для анализа титановых сплавов. Однако, благодаря возможности анализировать исследуемый образец послойно, этот метод является незаменимым при решении ряда специфических задач – например, при определении степени наводороживания поверхности после технологической операции травления.

2. Показано, что метод определения содержания водорода в токе инертного газ-носителя с кондуктометрическим окончанием является наиболее производительным по количеству проб, исследуемых в течение рабочего дня; обладает удовлетворительной точностью, но является очень затратным по расходным материалам. Подходит для анализа большого числа образцов сплавов на одной основе с содержанием водорода >1 ppm и не содержащих легколетучих элементов, таких как Mg и Li.

3. Установлено, что метод вакуум-нагрева или вакуум-плавления является наиболее сложным в освоении по сравнению с предыдущими двумя, обладает наиболее высокой точностью, но крайне низкой производительностью. Является незаменимым при анализе прецизионных материалов и при проведении исследований, характеризующих негативное влияние водорода на свойства материала. Позволяет анализировать любые материалы и разделять водород с различными энергиями связи, что открывает большие возможности для исследований – например, установление зависимостей влияния разных содержаний водорода с различными энергиями связи на структуру исследуемого материала и его механические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 157–167.
2. Луценко А.Н., Перов Н.С., Чабина Е.Б. Новые этапы развития Испытательного центра // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 460–468. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-460-468.
3. Базылева О.А., Оспенникова О.Г., Аргинбаева Э.Г., Летникова Е.Ю., Шестаков А.В. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 104–115. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-104-115.
4. Фридляндер И.Н., Добромислов А.В., Ткаченко Е.А., Сенаторова О.Г. Перспективные высокопрочные материалы на алюминиевой основе // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2005. №7. С. 17–23.
5. Yoshioka M., Ueno A., Kishimoto H. Analysis of hydrogen behaviour in crack growth tests of γ -TiAl by means of the hydrogen microprint technique // *Journal of Intermetallics*. 2004. Vol. 12. P. 23–31.
6. Курс М.Г., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Морозова Л.В. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 1 // *Вопросы материаловедения*. 2016. №1 (85). С. 116–126.
7. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
8. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность при морской атмосфере. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) // *Коррозия: материалы, защита*. 2013. №12. С. 6–18.
9. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
10. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
11. Kablov E.N., Nochovnaya N.A., Panin P.V., Alekseev E.B., Novak A.V. Study of the structure and properties of heat-resistant alloys based on titanium aluminides with gadolinium microadditives // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. Vol. 8. No. 4. P. 634–641.

12. Zhanga L.T., Itoa K., Vasudevanb V.K., Yamaguchi M. Beneficial effects of O-phase on the hydrogen absorption of Ti–Al–Nb alloys // *Journal of Intermetallics*. 2001. Vol. 9. P. 1045–1052.
13. Хаджиева О.Г., Гриб С.В., Малевич Ю.А., Илларионов А.Г. Влияние водорода на превращения в сплаве на основе интерметаллида Ti_2AlNb // Сб. докл. VIII Всерос. школы-конф. молодых ученых «КоМУ-2010». Ижевск, 2010. С. 108–109.
14. Laptev A., Kurs M., Lonskaya N., Davydov D., Averina A. Investigation of corrosion damage of hydration aluminum alloys at full-scale accelerated tests // *International Journal of Engineering and Technology*. 2018. Vol. 7. No. 4. P. 5061–5066.
15. Knight S.P., Salsgaras M., Trueman A.R. The study of intergranular corrosion in aircraft aluminum alloys using X-ray tomography // *Corrosion science*. 2011. No. 53. P. 727–734.
16. Soltis J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials // *Corrosion Science*. 2015. No. 90. P. 5–22.
17. Жиликов В.П., Каримова С.А., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Исследование динамики коррозии алюминиевых сплавов при испытании в камере солевого тумана (КСТ) // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №4. С. 18–22.

УДК 620.193:669.715

М.Г. Абрамова¹, А.А. Гончаров¹**МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ КОРРОЗИЯ ДЕФОРМИРУЕМЫХ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ НАТУРНЫХ
И НАТУРНО-УСКОРЕННЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-85-94

Рассмотрены основные закономерности развития межкристаллитной коррозии (МКК) алюминиевых сплавов после натурных и натурно-ускоренных испытаний в условиях умеренно теплого климата приморской зоны в зависимости от системы легирования. Показано влияние геометрических размеров зерна сплавов различных систем на глубину МКК. Установлены зависимости потерь механических свойств при растяжении от глубины МКК для листов алюминиевых сплавов толщиной 2 мм. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования изменения механических свойств при растяжении в зависимости от степени развития МКК.

Ключевые слова: межкристаллитная коррозия, алюминиевые сплавы, натурные коррозионные испытания, натурно-ускоренные испытания.

M.G. Abramova¹, A.A. Goncharov¹**CRYSTALLINE CORROSION DEFORMABLE
ALUMINUM ALLOYS DURING NATURAL
AND NATURAL ACCELERATED CORROSION TESTS**

The basic laws of the development of intergranular corrosion of aluminum alloys after full-scale and full-scale accelerated tests in a moderately warm climate of the coastal zone depending on the alloying system are considered. The effect of the geometric grain sizes of alloys of various systems on the depth of the MCC is shown. The dependences of the loss of mechanical properties under tension on the depth of the MCC for sheets of aluminum alloys with a thickness of 2 mm are established. The data obtained can be used to predict changes in mechanical properties under tension, depending on the degree of development of intergranular corrosion.

Keywords: intergranular corrosion, aluminum alloys, field corrosion tests, field accelerated tests.

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

Введение

Использование алюминиевых сплавов в изделиях авиакосмической техники предъявляет повышенные требования к коррозионной стойкости материалов, в том числе в составе контактных пар разнородных соединений, — для обеспечения повышения надежности эксплуатации и увеличения межремонтных сроков службы изделия.

Исключение возможных причин возникновения аварий и отказов авиационной техники (АТ) по причине коррозии алюминиевых сплавов базируется на всесторонних исследованиях климатической стойкости материалов на этапе их разработки и паспортизации, на рациональном конструировании изделий АТ, исключающим образование застойных зон, а также на подконтрольной эксплуатации, сопровождающейся своевременным выявлением и устранением возникающих коррозионных поражений.

Проведение комплексных климатических испытаний для обеспечения безопасной эксплуатации деформируемых алюминиевых сплавов нового поколения, применяемых в качестве основных конструкционных материалов в изделиях авиакосмической техники и позволяющих решить задачи повышения весовой эффективности конструкции при сохранении высокого уровня прочностных и технологических характеристик, относится к приоритетным стратегическим направлениям развития материалов и технологий [1–4].

Опыт эксплуатации изделий АТ показывает, что наиболее часто возникновение коррозионных процессов происходит в обшивке, стрингерном наборе, шпангоутах и балках пола [5, 6].

Стандартно применяемым способом оценки коррозионного состояния изделия АТ является визуальный осмотр, а также неразрушающий контроль. Для алюминиевых сплавов наиболее критичным является образование расслаивающей (РСК) и межкристаллитной коррозии (МКК). Расслаивающая коррозия развивается преимущественно в направлении максимальной деформации и сопровождается отслаиванием отдельных частиц металла, ввиду чего ее можно обнаружить визуально, без применения инструментальных методов исследования. Межкристаллитную коррозию, при которой разрушение происходит по границам зерен вглубь полуфабриката, напротив, невозможно обнаружить не только невооруженным глазом, но даже с применением неразрушающих методов контроля.

В работах [7, 8] приведена методика прогнозирования изменения прочностных свойств конструкций из алюминиевых сплавов с применением интегрального коэффициента коррозионного разрушения, при которой учитывается наибольшее влияние на снижение механических свойств межкристаллитной коррозии. В работе [7] также показано, что для обнаружения МКК возможно использование вихретокового метода контроля, основанного на регистрации изменения электромагнитных характеристик материала. Однако применение данного метода затруднительно при дефектации объектов сложной геометрической формы либо зон крепежных элементов, ввиду чего в настоящее время наиболее достоверным способом определения МКК остается металлографический метод с изготовлением микрошлифа.

Большое количество работ отечественных и зарубежных исследователей [9–13] направлено на изучение влияния фазово-структурного состава алюминиевых сплавов на склонность к МКК и отработке режимов старения для уменьшения склонности к МКК. Отдельный ряд работ [14, 15] посвящен исследованию МКК с использованием фрактального анализа изображений, а также изучению влияния водорода на процессы развития МКК [16]. Однако исследованию влияния степени подверженности сплавов МКК и изменению их механических свойств посвящено не очень много работ.

Актуальность данной работы определена необходимостью исследования влияния МКК при проведении климатических испытаний конструкционных алюминиевых сплавов, эксплуатирующихся в условиях повышенной агрессивности атмосферы, на изменение механических свойств, что необходимо для отработки предупреждающих мер, направленных на повышение надежной эксплуатации воздушного судна.

Материалы и методы

Материалы для испытаний

В качестве образцов использовали листы толщиной ~2 мм (с предварительно удаленной методом химического травления плакировкой) из алюминиевых сплавов различных систем: Al–Cu–Li, Al–Cu–Mg, Al–Mg–Si, Al–Zn–Mg–Cu и Al–Mg. Для испытаний применяли сплавы, имеющие склонность к МКК.

Сплавы вышеуказанных систем являются базовыми конструкционными материалами планера современной и перспективной авиационной техники (SSJ-100, Ту-204,

Ил-76МД-90, Ан-148, Бе-200, А-380, В-777 и др.) благодаря сочетанию таких характеристик, как высокая технологичность и освоенность в металлургическом и авиационном производствах, низкая плотность, способствующая повышению весовой эффективности [17, 18].

Методики испытаний

В данной работе проведение испытаний осуществлялось натурным и натурно-ускоренным методами в Геленджикском центре климатических испытаний (ГЦКИ) ВИАМ им. Г.В. Акимова, расположенном на берегу Черного моря и представляющим умеренно теплый климат с мягкой зимой.

Натурные испытания проводили при экспозиции образцов на открытой площадке под углом 45 градусов к горизонту в течение 3 лет с промежуточными съемами образцов. Натурно-ускоренные испытания проводили при горизонтальном расположении образцов на стенде, находящемся под проветриваемым навесом при ежедневном однократном распылении аэрозолей морской воды.

Для металлографического анализа из образца, прошедшего коррозионные испытания, вырезали пластинку в направлении, перпендикулярном прокатке. По плоскости реза изготавливали микрошлиф. Пробоподготовку, шлифование и полировку образцов для микроструктурного анализа проводили на оборудовании фирмы Buehler.

Наличие и глубину МКК определяли по ГОСТ 9.021–74 на металлографическом микроскопе Olympus GX-51 с точностью до 0,01 мм при увеличении до $\times 1000$ с последующей обработкой системой анализа изображений NEXSYS. Обработка изображений в системе NEXSYS производится в цепочке взаимосвязанных ячеек, содержащих исходное изображение, результаты промежуточных этапов обработки, конечное обработанное изображение и результаты измерений в виде чисел, графиков и гистограмм.

Результаты и обсуждение

Характер развития МКК для сплавов различных систем

Основы теории МКК сплавов на основе алюминия были заложены Г.В. Акимовым [19] с использованием теории многоэлектродных систем. Межкристаллитная коррозия относится к электрохимическим процессам и обусловлена тем, что твердый раствор при определенных условиях может расслаиваться с образованием по границам зерен фаз, обогащенных одним из компонентов материала, а участки, непосредственно прилегающие к границам зерен, оказываются обедненными этим компонентом. Под действием той или иной агрессивной среды происходит избирательное анодное растворение либо обогащенных, либо соседних с ними обедненных зон.

На основе результатов экспериментов механизм МКК можно представить в виде развития питтинга, сосредоточенного вследствие структурной неоднородности по границам зерен. Развитие МКК происходит по механизму питтинговой коррозии вблизи границ (катодных фаз). Коррозионная среда в узких микротоннелях подкисляется. В результате происходит расширение и объединение тоннелей в более крупные формирования, т. е. в итоге происходит непрерывное распространение коррозии вблизи границ зерен. Второй механизм МКК [20] – для сплавов, имеющих непрерывные анодные участки по границам зерен, например, для сплавов системы Al–Mg с высоким содержанием магния, где β -фаза может выделяться на границах в виде непрерывных участков. В этом случае необязательной является группировка катодных микроэлементов непосредственно на границах или вблизи них. При этом считают, что матрица должна быть обязательно эффективным катодом по отношению к выделившейся фазе.

Обеднение вакансиями тормозит распад твердого раствора при старении и зоны, свободные от выделений, остаются обогащенными легирующими элементами. В сплавах системы Al–Zn–Mg в зависимости от режимов закалки и старения возможно образование зон, обедненных как вакансиями, так и элементами – цинком и магнием. Подробно виды и особенности развития МКК в алюминиевых сплавах приведены в работе [21].

Чувствительность к МКК зависит от степени распада при закалке, фазовой и электрохимической гетерогенности границ. Увеличивая скорость охлаждения при закалке, можно достичь критических значений, выше которых фазовая МКК не развивается из-за отсутствия структурно-электрохимической гетерогенности границ. Чувствительность к структурной МКК при этом сохранится, хотя она будет меньше, чем у чистого алюминия с учетом меньших размеров зерен [20].

Межкристаллитная коррозия имеет свои индивидуальные особенности для различных алюминиевых сплавов. Наличие единичных очагов МКК может свидетельствовать о дефектах металлургического происхождения или обработки поверхности. При множественных же очагах можно с уверенностью говорить о структурной предрасположенности сплава к МКК.

Глубину МКК определяют по максимальному значению распространения коррозии, определяемой не менее чем по трем образцам, по краю микрошлифа, изготовленному в поперечном направлении [22].

К основным причинам, определяющим степень склонности к МКК алюминиевых сплавов, относят главным образом особенности структурного состояния – размер, ориентацию зерен и фазовый состав выделений по их границам.

Далее приведены результаты исследования влияния геометрических размеров и преимущественной ориентации зерна пяти сплавов на глубину МКК. На рис. 1 представлено сопоставление средних размеров зерна для сплавов пяти систем с глубиной МКК. Проведено не менее чем по 20 измерений на каждый образец показателей вертикального и горизонтального размеров зерна (относительно края микрошлифа), при этом вертикальный размер характеризовал вытянутость зерна в глубину микрошлифа, а горизонтальный – в направлении края микрошлифа. Под термином «средняя глубина МКК» в данном случае понимается усредненное значение глубины МКК после 2 лет натурной экспозиции на открытой площадке в условиях умеренно теплого климата ГЦКИ сплавов каждой системы.

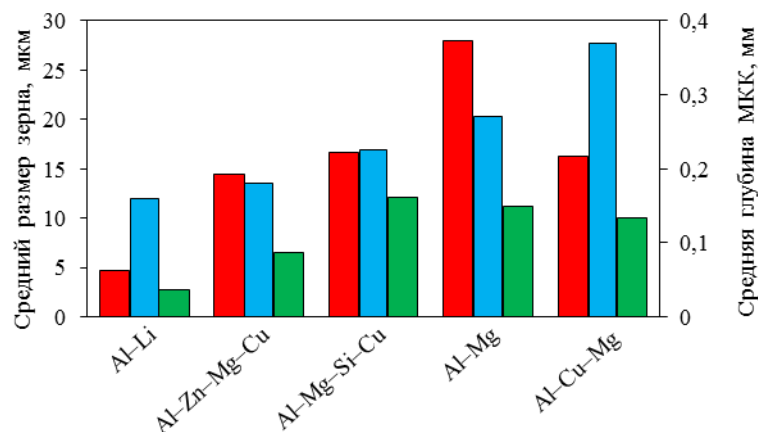


Рис. 1. Сопоставление средних размеров зерна с глубиной МКК для листов толщиной 2 мм из деформируемых алюминиевых сплавов различных систем:

■ – горизонталь; ■ – вертикаль; ■ – средняя глубина МКК

Как видно из данных рис. 1, наблюдается некоторая корреляция глубины МКК от геометрических размеров зерна. Исключение составляют лишь сплавы системы Al–Mg (магналии), отличающиеся высокой коррозионной стойкостью вследствие своего фазово-структурного состава.

Помимо глубины МКК также важное значение имеет характер ее распространения, под которым следует понимать процентное отношение протяженности поверхности образца по краю микрошлифа, подверженной МКК, к общей протяженности края микрошлифа. В работе [7] приведена градация характера распространения МКК по пятибалльной шкале по краю микрошлифа (с одной стороны):

I – МКК отсутствует;

II – единичные очаги МКК (3–5 шт.);

III – очаги МКК в общей сложности занимают менее половины протяженности края микрошлифа;

IV – множественные очаги МКК;

V – непрерывное распространение МКК по всему краю микрошлифа.

Неоднократно доказано [23, 24], что МКК оказывает влияние главным образом на увеличение потерь механических свойств алюминиевых сплавов. Согласно ГОСТ 9.908–85 [25], потери механических свойств являются интегральным показателем межкристаллитной коррозии (наряду с коррозионным растрескиванием). При этом параметр глубины МКК влияет непосредственно на степень снижения показателя механических свойств, характер же распространения МКК обуславливает вероятность возникновения разрушения при механических испытаниях в максимальном очаге МКК.

С методической точки зрения при натурных испытаниях – в отличие от натурно-ускоренных, при которых коррозионное разрушение протекает более равномерно по поверхности образца [26] – коррозионное разрушение образцов из алюминиевых сплавов происходит неравномерно по поверхности с образованием единичных коррозионных очагов, поэтому при изготовлении образцов-лопаток для испытаний на растяжение зачастую данные коррозионные очаги не попадают в зону рабочей части образца, ввиду чего данные по изменению механических свойств могут получаться завышенными.

Далее приведены особенности характера распространения МКК по краю микрошлифа для каждой системы сплавов, а также проведен расчет стандартного отклонения (σ) соотношения «горизонталь/вертикаль» для исследования влияния величины разбросов геометрических размеров зерна, определенных по 20 значениям на каждый сплав, на степень подверженности сплава развитию МКК.

Сплавы системы Al–Cu–Li характеризуются самой мелкоячеистой структурой из исследованных в данной работе сплавов (соотношение средних геометрических размеров зерна по горизонтали и вертикали составляет 4,7/2,7 мкм), для них характерно развитие нечеткой сетки МКК (растворение по границам зерен происходит с образованием очень тонких «усов» МКК) со скругленными гранями, различимой при увеличении не менее $\times 500$ (рис. 2). Для сплавов данной системы также характерно наличие в большей степени растратов приповерхностных слоев (рис. 2, а), среди которых можно увидеть редкие элементы МКК. Характер распространения МКК по краю микрошлифа составляет: II–III балл – при натурных испытаниях, III–IV балл – при натурно-ускоренных испытаниях (в зависимости от конкретного сплава), величина $\sigma=0,326$.

Для сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu соотношение «горизонталь/вертикаль» составляет 14,44/6,56 мкм, характер распространения МКК по краю микрошлифа при натурных и натурно-ускоренных испытаниях соответствует II–III баллу, отмечается наличие растратов по поверхности, границы зерен – остроугольные. Аналогичный характер распространения МКК отмечается и для сплавов системы Al–Cu–Mg при более скругленных границах, соотношение «горизонталь/вертикаль» составляет 16,29/10,06 мкм (рис. 3). Величина σ для сплавов систем Al–Zn–Mg–Cu и Al–Cu–Mg составляет 0,12 и 0,295 соответственно.

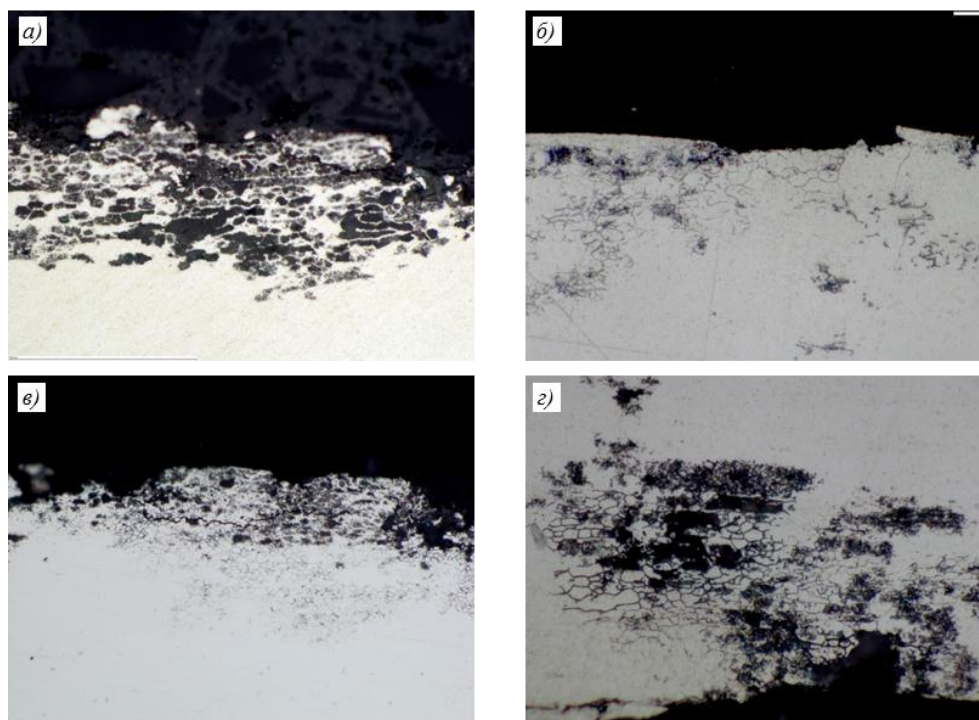


Рис. 2. Характерное распространение МКК для сплавов системы Al–Cu–Li: а – растравы приповерхностных слоев; б–г – участки с межкристаллитной коррозией

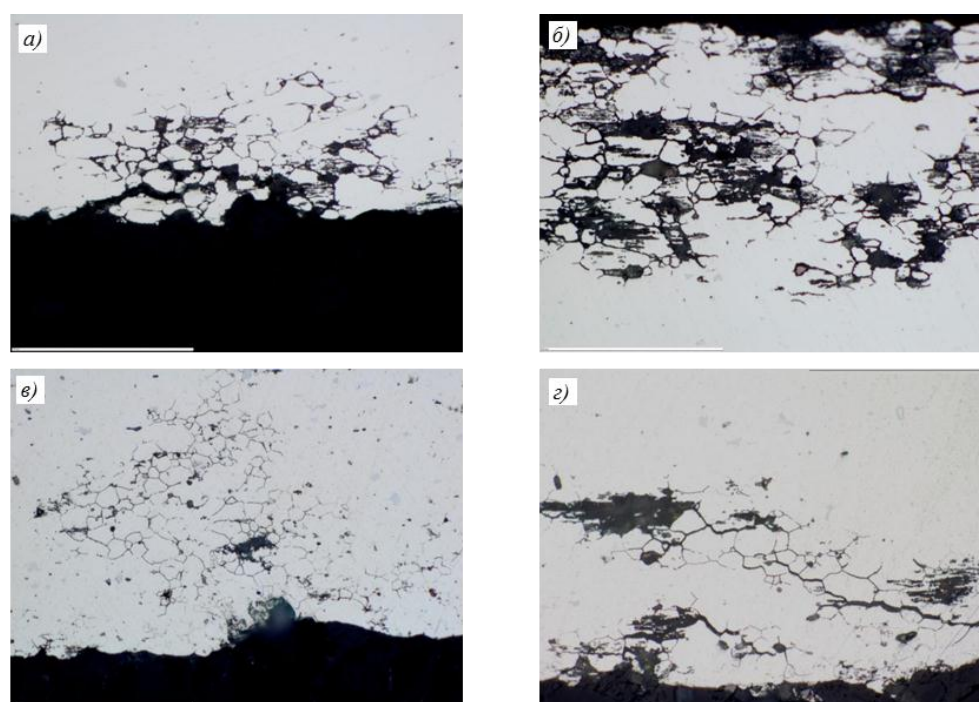


Рис. 3. Характерное распространение МКК для сплавов систем Al–Cu–Mg (а, б) и Al–Zn–Mg–Cu (в, г)

Соотношение геометрических размеров зерна «горизонталь/вертикаль» для сплавов системы Al–Mg–Si составляет 16,64/12,11 мкм, характер распространения МКК по краю микрошлифа соответствует: II–III баллу – при натурных испытаниях, III–IV баллу – при натурно-ускоренных испытаниях, границы зерен скругленные, отмечается наличие растравов (рис. 4), величина σ составляет 0,315.

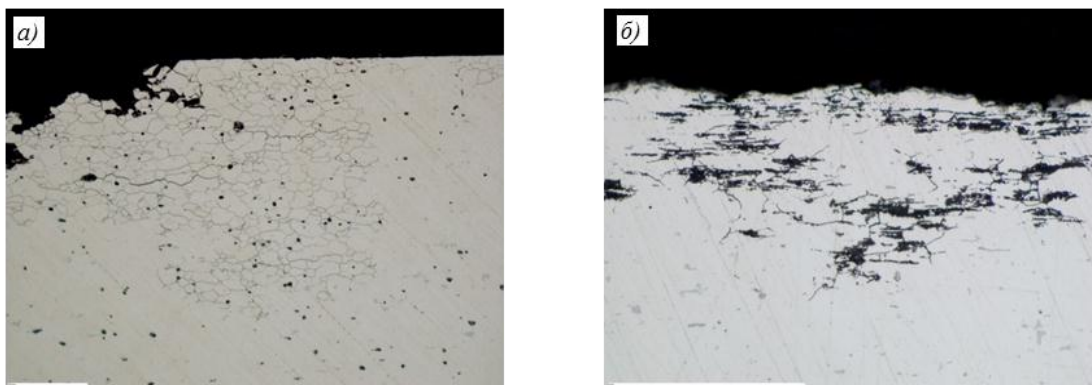


Рис. 4. Характерное распространение МКК для сплавов системы Al–Mg–Si

При рассмотрении зависимости глубины МКК, приведенной на рис. 1, от величины среднеквадратического отклонения геометрических размеров зерна можно видеть, что данные параметры не связаны друг с другом. Влияние на глубину МКК оказывает непосредственно размер зерна.

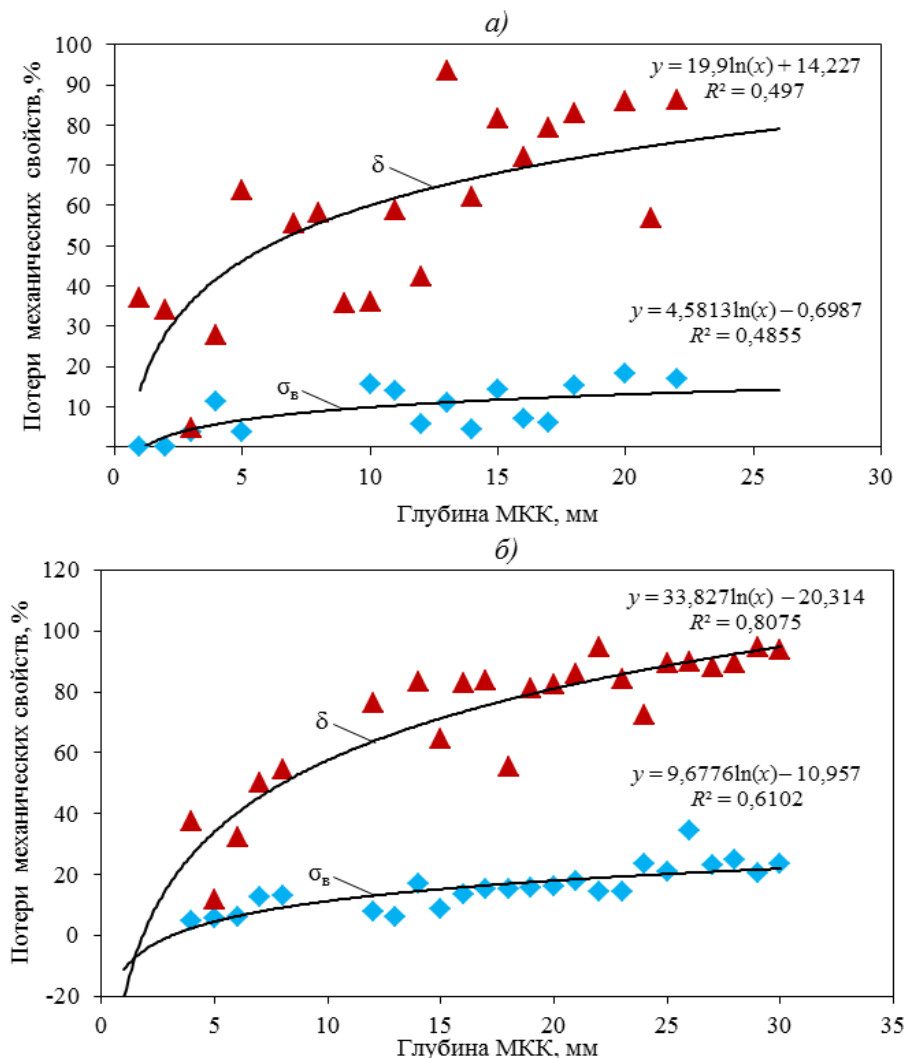


Рис. 5. Соответствие глубины МКК потерям механических свойств образцов из листов алюминиевых сплавов толщиной ~2 мм при проведении натуральных (а) и натурно-ускоренных испытаний (б)

В работе [23] показана возможность прогнозирования роста глубины МКК с использованием степенной зависимости при условии апеллирования данными по длительным натурно-ускоренным испытаниям, которые впоследствии могут быть использованы для прогнозирования изменения потерь механических свойств с использованием интегрального коэффициента коррозионного разрушения [7].

Далее приведены результаты анализа полученных значений потерь механических свойств по показателям предела прочности при растяжении и относительного удлинения для образцов алюминиевых сплавов из листов толщиной ~2 мм при проведении натурных и натурно-ускоренных испытаний. На рис. 5 приведены значения потерь механических свойств в зависимости от глубины МКК для листов толщиной ~2 мм. Видно, что полученные значения аппроксимируются логарифмической зависимостью с наибольшим коэффициентом корреляции для натурно-ускоренных испытаний, что объясняется более равномерным коррозионным разрушением поверхности образцов при проведении испытаний с обливом.

Как видно из графиков, характеристика пластичности, описываемая параметром относительного удлинения, в наибольшей степени подвержена изменению при развитии коррозионных поражений – при глубине МКК 0,4 мм (что составляет 20% от толщины двухмиллиметрового листа) потери относительного удлинения достигают 80–85%, при этом потери относительного сопротивления при растяжении не превышают 20%.

Заключения

Проведено исследование характера развития МКК для листов толщиной 2 мм деформируемых алюминиевых сплавов систем Al–Cu–Li, Al–Cu–Mg, Al–Mg–Si, Al–Zn–Mg–Cu и Al–Mg; выявлено, что характер распространения МКК по краю микрошлифа соответствует большему баллу при натурно-ускоренных испытаниях с нанесением аэрозолей растворов морской соли по сравнению с баллом при натурных испытаниях.

По результатам исследования влияния геометрических размеров зерна показано, что увеличение данного параметра соответствует увеличению глубины МКК, при этом наименьшая склонность к МКК характерна для сплавов системы Al–Cu–Li, обладающих самой мелкозеренной структурой из исследованных сплавов. Величина разброса геометрических размеров зерна не оказывает влияния на увеличение глубины МКК.

Получены зависимости потерь механических свойств при растяжении от глубины МКК для листов алюминиевых сплавов толщиной ~2 мм при проведении натурных и натурно-ускоренных испытаний. Показано, что кривые аппроксимируются логарифмической зависимостью с наибольшим коэффициентом корреляции для натурно-ускоренных испытаний, что объясняется более равномерным коррозионным разрушением поверхности при данном виде испытания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С.157–167.

3. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 2. Новые подходы к оценке коррозивности приморских атмосфер // *Коррозия: материалы, защита*, 2016. №1. С. 1–15.
5. Зубарев А.П., Лапаев А.В., Лапаев В.П. Использование обобщенного параметра коррозионного поражения для оценки долговечности элементов конструкций с коррозионными поражениями // *Научный вестник Мос. гос. техн. ун-та гражданской авиации*. 2007. №119. С. 30–32.
6. Акопян К.Э., Лапаев А.В., Семин А.В. Анализ коррозионного состояния самолетов Ту-154м ОАО Авиакомпания «АЭРОФЛОТ-РАЛ» по данным материалов технического обслуживания в объеме формы «2» // *Научный вестник Мос. гос. техн. ун-та гражданской авиации*. 2007. №119. С. 24–29.
7. Курс М.Г., Антипов В.В., Луценко А.Н., Кутырев А.Е. Интегральный коэффициент коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №3 (42). С. 24–32. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-24-32.
8. Курс М.Г. Прогнозирование прочностных свойств обшивки ЛА из деформируемого алюминиевого сплава В950.ч.-Т2 с применением интегрального коэффициента коррозионного разрушения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2018. №5 (65). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.08.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-101-109.
9. Zhang X., Zhou X., Hashimoto T. et al. The influence of grain structure on the corrosion behaviour of 2A97-T3 Al-Cu-Li alloy // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 116. P. 14–21. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.12.005.
10. Liu Y., Pan Q., Li H. et al. Revealing the evolution of microstructure, mechanical property and corrosion behavior of 7A46 aluminum alloy with different ageing treatment // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 792. P. 32–45.
11. De Bonfils-Lahovary M.-L., Laffont L. Characterization of intergranular corrosion defects in a 2024T351 aluminium alloy // *Corrosion Science*. 2017. No. 119. P. 60–67. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.02.020.
12. Zhang X., Zhou X., Hashimoto T. et al. Localized corrosion in AA2024-T351 aluminium alloy: Transition from intergranular corrosion to crystallographic pitting // *Materials Characterization*. 2017. No. 130. P. 230–236. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.06.022.
13. Xu Y., Wang X., Yan Z., Li J. Corrosion Properties of Light-weight and High-strength 2195 Al-Li Alloy // *Chinese Journal of Aeronautics*. 2011. Vol. 24. P. 681–686.
14. Roberge P.R., Trethewey K.R. The fractal dimension of corroded aluminium surfaces // *Journal of Applied Electrochemistry*. 1995. Vol. 25. Issue 10. P. 962–966.
15. Horvath V.K., Herrmann H.J. The fractal dimension of corrosion cracks // *Chaos, Solitons & Fractals*. 1991. No. 5. P. 395–400.
16. De Bonfils-Lahovary M.-L., Josse C., Laffont L., Blanc C. Influence of hydrogen on the propagation of intergranular corrosion defects in 2024 aluminium alloy // *Corrosion Science*. 2019. Vol. 148. P. 198–205.
17. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Ткаченко Е.А., Вахромов Р.О. Алюминиевые деформируемые сплавы // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 167–182.
18. Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Оглодков М.С., Михайлов Е.Д. Алюминийлитиевые сплавы для самолетостроения // *Металлург*. 2012. №5. С. 31–35.
19. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 414 с.
20. Основные закономерности коррозии алюминия // Центральный металлический портал РФ [Электронный ресурс]. URL: http://metallcheckiy-potal.ru/articles/zashita_ot_korrozii_metalla/aluminii/osnovnie_zakonomernosti_korrozii_alyminia/3 (дата обращения: 23.09.2019).

21. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1986. С. 37–43.
22. ГОСТ 9.021–74. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию. М.: Стандартинформ, 1974. 4 с.
23. Курс М.Г., Кутырев А.Е. Применение интегрального коэффициента коррозионного разрушения для прогнозирования изменения прочностных свойств деформируемых алюминиевых сплавов // Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход: сб. докл. Всерос. молодежной науч.-технич. конф. М.: ВИАМ, 2017. С. 132–142.
24. Курс М.Г., Гончаров А.А. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 2. Питтинговая коррозия // Вопросы материаловедения. 2019. №1 (97). С. 175–187.
25. ГОСТ 9.908–85. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. М.: Изд-во стандартов, 1985. 34 с.
26. Курс М.Г., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Морозова Л.В. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 1 // Вопросы материаловедения. 2016. №1 (85). С. 116–126.

УДК 620.179

*А.Н. Головков¹, С.И. Куличкова¹, И.И. Кудинов¹, Д.С. Скоробогатко¹***АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ КОНТРОЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ
ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
ДЕФЕКТОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
ПРИ ПРОВЕДЕНИИ КАПИЛЛЯРНОГО
НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-95-103

Приведен анализ существующих на российском рынке контрольных образцов для капиллярного контроля, предназначенных для оценки чувствительности наборов дефектоскопических материалов и проверки правильности выполнения технологического процесса в целом. Кратко описана технология изготовления контрольных образцов. Рассмотрены недостатки и достоинства данных образцов как отечественного, так и зарубежного производства. На основе проведенного анализа сделаны выводы о целесообразности создания новых образцов, учитывающих конструкционные, производственные и эксплуатационные особенности деталей.

Ключевые слова: неразрушающий контроль, капиллярный контроль, чувствительность, порог чувствительности, контрольные образцы, вероятность обнаружения дефектов.

*A.N. Golovkov¹, S.I. Kulichkova¹, I.I. Kudinov¹, D.S. Skorobogatko¹***ANALYSIS OF EXISTING TEST PIECES
FOR TESTING OF SENSITIVITY OF FLAW DETECTION MATERIALS
DURING PENETRANT TESTING (review)**

Presents an analysis of existing on the russian market test pieces for penetrant testing, designed to assess the sensitivity of sets of flaw detection materials and verify the correctness of the process as a whole. The technology of manufacturing test pieces is briefly described. The advantages and disadvantages of these pieces, both domestic and foreign production. On the basis of the conducted analysis the conclusions about expediency of creation of the new pieces considering structural, production and operational features of details are drawn.

Keywords: nondestructive testing, penetrant testing, sensitivity, sensitivity threshold, test pieces, probability of detection.

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

Введение

В настоящее время в авиационной промышленности предъявляется все больше требований к надежности изделий, поэтому значительно возросла номенклатура деталей, поверхности которых подвергаются 100%-ному контролю. При проектировании и эксплуатации деталей Главный конструктор в зависимости от назначения и условий ее эксплуатации учитывает размер допустимых и недопустимых дефектов, поэтому в конструкторской документации для контроля поверхности изделия закладывается метод с требуемым классом чувствительности, достаточным для обнаружения заданного дефекта [1–3].

Одним из самых востребованных и чувствительных методов, с помощью которого обнаруживают поверхностные несплошности материала, является капиллярный метод неразрушающего контроля. Основным физическим свойством контроля является капиллярное заполнение жидкостью, обладающей высокой проникающей способностью, полостей тупиковых и сквозных поверхностных несплошностей материала объектов контроля, с последующей регистрацией образующихся индикаторных следов в месте расположения дефекта визуальным способом или с помощью оптических приспособлений [4, 5].

Чувствительность метода капиллярной дефектоскопии является условной и определяется наименьшими значениями раскрытия, глубины и протяженности надежно выявляемых реальных или искусственно инициированных дефектов по их индикаторному следу. Чувствительность определяется максимальной (нижний порог) и минимальной (верхний порог) величиной раскрытия протяженного дефекта. Порог чувствительности капиллярного метода контроля зависит также от условий контроля и дефектоскопических материалов.

Чувствительность капиллярного метода в соответствии с ГОСТ 18442–80 «Контроль неразрушающий. Капиллярные методы. Общие требования» обозначается классами в зависимости от ширины раскрытия дефекта [6].

Материалы и методы

Для оценки чувствительности дефектоскопических материалов и контроля всего технологического процесса, в том числе автоматизированного [7], при капиллярной дефектоскопии, также как и при магнитопорошковой [8], применяются контрольные образцы, представляющие собой металлические пластины с заданной шероховатостью поверхности и нанесенными на них искусственными дефектами. Технология изготовления таких образцов заключается в получении поверхностных трещин заданной глубины, ширина раскрытия которых соответствует заявленному классу чувствительности используемого метода, при этом должна обеспечиваться стабильность геометрических параметров дефекта и свойств материала в течение всего срока эксплуатации, а также стойкость образцов к коррозии при воздействии дефектоскопических материалов. Согласно одному из способов, приведенному в российском стандарте, образцы изготавливают из листовой легированной стали в виде пластин толщиной от 3 до 4 мм [9]. Пластины рихтуют, шлифуют, азотируют с одной стороны на глубину от 0,3 до 0,4 мм и помещают в специальное приспособление для разрушения азотированного слоя, которое устанавливают в тиски и плавно зажимают до появления характерного хруста. Благодаря азотированию поверхностный слой становится хрупким, что способствует появлению трещин, проникающих на всю глубину азотированного слоя, при деформационном воздействии на образец со стороны, противоположной азотированной (рис. 1).



Рис. 1. Контрольный образец, изготовленный по ГОСТ 18442–80

Трещины в азотированном слое можно получить и деформацией заготовки, помещенной на матрицу, путем вдавливания стального шарика, который устанавливают сверху в центре заготовки. Со стороны, противоположной шарiku, пластина растрескивается на глубину азотированного слоя. В результате деформационного воздействия в образце возникают трещины. Протяженность и максимальная ширина раскрытия трещин обуславливается усилием нагружения, а также размерами матрицы, шарика и пластины (рис. 2).

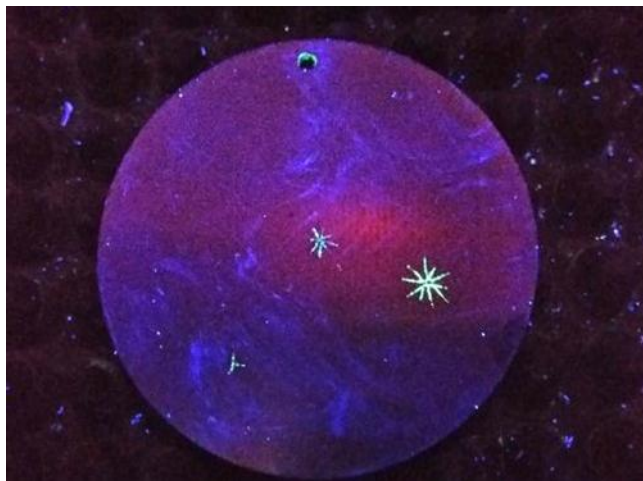


Рис. 2. Контрольный образец с трещиной, полученной надавливанием

Используются также контрольные образцы с трещинами, возникшими при быстром охлаждении неравномерно нагретых пластин из инструментальной стали. Центральная зона такой пластины подвергается нагреванию газовой горелкой до температуры 800–850°C, затем пластина охлаждается, что способствует образованию поверхностных трещин, располагающихся концентрически и в радиальном направлении. Могут применяться также образцы из инструментальной стали с трещинами, возникшими из-за снижения прочности границ зерен при сильном перегреве, граничащем с пережогом (до температуры 1200°C). Такие трещины не имеют определенной ориентировки и иногда образуют сетку (рис. 3).

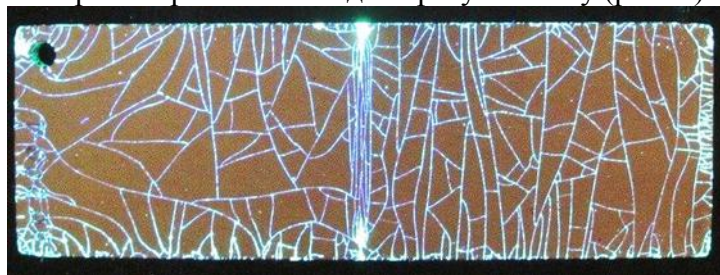


Рис. 3. Контрольный образец с трещинами, полученными при быстром охлаждении

Недостатком этих способов изготовления образцов является окисление полостей дефектов в процессе их изготовления. Из-за того, что полости трещин частично заполнены оксидами, скорость выявления узких трещин мала, что затрудняет оценку чувствительности материалов. Кроме того, такие образцы быстро выходят из строя из-за коррозии и загрязнения полостей трещин и подлежат частой замене. Еще одним типом контрольных образцов являются образцы с трещинами в хромовом покрытии, полученными нагреванием образцов до 100–150°C. В этом случае трещины возникают из-за разности коэффициентов линейного теплового расширения хрома и основы.

Ширина трещин на таких образцах может составлять доли микрометра. Нагреванием могут быть получены трещины на образцах в виде стержней, ступенчато покрытых электролитическим хромом толщиной 0,005; 0,01; 0,03; 0,05 и 0,1 мм. Использование таких образцов позволяет определить глубину трещин.

Наряду с перечисленными способами изготовления контрольных образцов применяют образцы, собранные из двух цилиндров равного диаметра, просверленных по оси и плотно насаженных один за другим на стальной стержень (разборные образцы со щелями-имитаторами трещин). Два соприкасающихся основания цилиндров имеют кольцеобразные хорошо обработанные ступени, которые при контакте образуют тонкую кольцевую щель – имитатор трещины. Цилиндры сжимают гайкой с помощью тарированного ключа. Для создания определенного зазора между цилиндрами зажимают полоски фольги толщиной от 0,0025 до 0,010 мм. Такой контрольный образец, снабженный тарированной пружиной (рис. 4), обеспечивает необходимое усилие сжатия без тарированного ключа. Образец также позволяет проводить тщательную очистку полостей. Однако вследствие большого объема зазоров, отличия шероховатости стенок щелей от шероховатости естественных трещин и других особенностей, влияющих на характер проявления дефектов, разборные образцы применяют ограниченно.

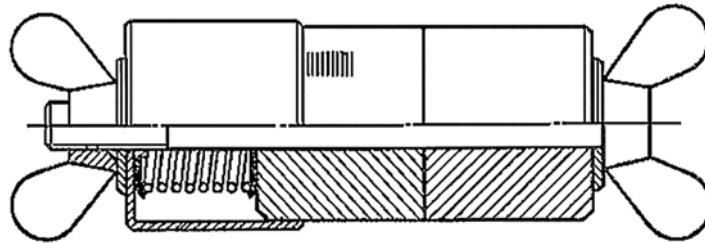


Рис. 4. Образец с щелями-имитаторами трещин

Поскольку капиллярные методы контроля позволяют обнаруживать дефекты в изделиях, выполненных из разных материалов (стекла, керамики, пластмассы), то актуальной задачей стало создание контрольных образцов, выполненных из неметаллических материалов. Так, специалистами федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» разработаны и исследованы образцы из неметаллического материала с заданными параметрами дефектов (шириной, глубиной, длиной). На основании полученных экспериментальных данных в качестве материала предложен эпоксидный материал, исключающий окисление поверхности и щелевую коррозию, а также обеспечивающий полную выявляемость дефектов и возможность контроля остатков дефектоскопических материалов [10]. Способ изготовления образцов реализуется следующим образом: на двух противоположных сторонах прямоугольной формы прорезают пазы одинаковой глубины перпендикулярно основанию формы, для размещения в них полосок фольги. Далее форму заливают эпоксидным клеем. После полного затвердения эпоксидного клея полученный брусок извлекают из формы, а поверхность, из которой выходит незалитая часть полоски фольги, подвергают шлифовке с последующим вытравливанием фольги в растворе хлорного железа.

По мнению разработчиков технологии изготовления образцов, с помощью описанного ранее способа можно также получить тест-панели как с «запертыми» дефектами, так и рассекающими поверхность от одной грани до другой (рис. 5).

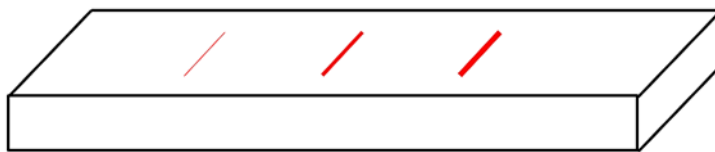


Рис. 5. Контрольный образец из неметаллического материала

В нормативных документах авиационной отрасли РФ предусмотрено применение контрольных образцов, имеющих искусственно-инициированную одиночную тупиковую трещину с величиной раскрытия в соответствии с установленным классом чувствительности. Подобные образцы могут применяться только для определения чувствительности дефектоскопических материалов в соответствии с ГОСТ 18442–80. Единственным нормируемым параметром искусственного дефекта в таких образцах являются ширина раскрытия и длина дефекта, которые определяются металлографическим способом. Отечественные образцы для определения чувствительности достаточно просты в изготовлении и удобны в эксплуатации, однако созданные в них трещины при контроле не учитывают природу образования дефекта, материал и качество обработки поверхности контролируемой детали (шероховатость).

В международной практике помимо величины раскрытия дефекта нормируемым параметром является его глубина, которая также является важным фактором при его выявлении с точки зрения образования достаточного для обнаружения невооруженным глазом слоя индикаторного вещества на контролируемой поверхности. В соответствии с требованиями зарубежных стандартов, для изучения и сравнения чувствительности различных пенетрантных систем, за рубежом используют парные контрольные образцы 1, описанные в ГОСТ Р ИСО 3452-3–2009, таких фирм-производителей, как Magnaflux (Великобритания) и Helling (Германия). Образец представляет собой латунную пластину с нанесенным никель-хромовым покрытием заданной толщины, на котором созданы параллельные трещины. Данные панели изготовлены с очень мелкими поперечными трещинами заданной глубины на всю ширину образца (10, 20, 30 и 50 мкм) (рис. 6) [11].



Рис. 6. Контрольный образец 1

Оценку уровня чувствительности дефектоскопических материалов осуществляли по результатам сравнения выявленных дефектов с дефектограммой, приведенной в паспорте на контрольный образец [12–15].

По зарубежным стандартам для проверки соответствующего функционирования всех стадий процесса капиллярного контроля с использованием различных люминесцентных или цветных пенетрантов используется тест-образец PSM-5. Он позволяет быстро и надежно выявить любое заметное отклонение, приводящее к снижению чувствительности пенетрантной системы. Данный образец выполнен из

нержавеющей стали. С одной стороны на образце имеется хромированный участок, который содержит пять звездообразных трещин на одинаковом расстоянии друг от друга, инициированных по мере увеличения размера (диаметра растрескивания). При контроле они проявляются в виде звездообразных индикаций. Самый большой дефект становится видимым при использовании низкочувствительных пенетрантных систем. Самый маленький дефект довольно трудно определить даже при использовании высокочувствительных пенетрантных систем. По данному образцу также можно качественно оценить, что все элементы пенетрантной системы работают правильно. Другой участок образца имеет шероховатую поверхность для проведения качественных испытаний на смываемость [16].

По зарубежным стандартам контрольный образец 2, описанный в ГОСТ Р ИСО 3452-3-2009, представляет собой панель, которая также служит для контроля смываемости пенетрантных систем и мониторингирования всего технологического процесса. Образец изготовлен из аустенитной стали, рабочая сторона которого хромирована и поделена на две части. Одна часть имеет четыре участка с различной шероховатостью поверхности R_a : 2,5; 5; 10 и 15 мкм. Пять звездообразных трещин получены методом нагружения и располагаются на второй части образца (рис. 7) [11].

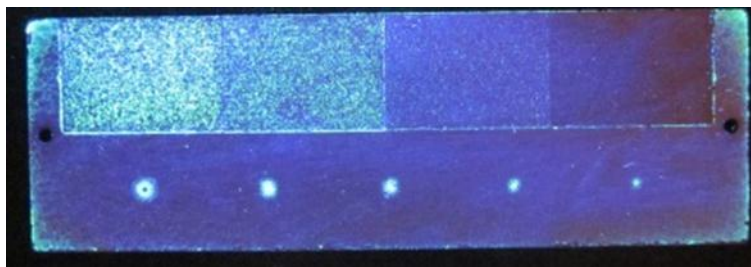


Рис. 7. Контрольный образец 2

Образцы PSM-5 и 2 являются средством оценки всего технологического процесса капиллярного контроля по установленному классу чувствительности. Их не рекомендуется использовать для определения чувствительности наборов дефектоскопических материалов.

В зарубежных образцах, описанных в стандарте ГОСТ Р ИСО 3452-3-2009 и предназначенных для определения чувствительности наборов дефектоскопических материалов, отмечен существенный недостаток – искусственные дефекты в образцах имеют выход на торцевую поверхность, что не совсем соответствует реальным дефектам, образующимся в процессе производства и эксплуатации авиационной техники. Поэтому с их помощью невозможно гарантировать выявление дефектов на натурном объекте с таким же раскрытием, что и на образце. Еще одним существенным недостатком является то, что в предлагаемом комплекте испытательных панелей отсутствуют образцы, работающие по 3 и 4 классу (минимальная величина раскрытия дефекта от 10 до 100 и от 100 до 500 мкм соответственно – по ГОСТ 18442-80 [6]). Однако панели с величиной раскрытия дефекта 50 мкм рекомендуют для контроля пенетрантных систем с низкой чувствительностью. В соответствии с требованиями российского стандарта, данные панели не пригодны для определения порога чувствительности дефектоскопического материала с заявленным пониженным уровнем чувствительности, так как ширина раскрытия имитированных дефектов составляет 2,5 мкм при глубине 50 мкм.

Результаты и обсуждение

По результатам проведенного анализа видно, что, проверяя дефектоскопический набор на чувствительность с использованием существующих контрольных образцов, невозможно утверждать, что такая же чувствительность будет гарантирована при проведении контроля по заданному технологическому процессу. Известно, что на яркость и контрастность индикации от дефекта влияет много факторов: продолжительность проникновения пенетранта, различные интенсифицирующие способы заполнения, время проявления, количество и тип нанесенного проявителя, материал и шероховатость объекта контроля, геометрические характеристики и тип дефекта [17]. Часть данных факторов невозможно учесть с использованием существующих образцов с дефектами отечественного и зарубежного производства. В качестве эталонов целесообразно использовать образцы из того же материала, что и контролируемые детали, с учетом природы образования дефекта, материала и обработки поверхности контролируемой детали (шероховатость), с дефектами, величина раскрытия которых близка к порогу чувствительности применяемого метода капиллярной дефектоскопии [18, 19]. С целью оценки чувствительности наборов дефектоскопических материалов для капиллярных методов контроля необходимо выявлять реальные несплошности, изготовленные на образцах с различными типами дефектов. Из существующих образцов наиболее востребованы хромированные образцы, обладающие высокой стойкостью к коррозии и относительной стабильностью размеров трещин в течение всего периода эксплуатации. Количество трещин на данных образцах может быть разным, но густая сетка трещин затрудняет оценку отдельных элементов рисунка, а на выявляемость одиночных трещин большое влияние могут оказать различные случайные факторы. Поэтому в производственных условиях целесообразно применять контрольные образцы с несколькими одиночными трещинами (термическими, усталостными, шлифовочными, деформационными).

За рубежом помимо оценки чувствительности проводится оценка качества капиллярного контроля с использованием кривых вероятности обнаружения дефектов $POD(a)$. Для проведения данной оценки используют образцы из различных сплавов с дефектами типа трещин от малоциклового усталости, а также натурные образцы с выращенными на них производственными и эксплуатационными дефектами. Для получения достоверной кривой $POD(a)$ также предлагают образцы, полученные по технологии Trueflaw [20], позволяющей получать на натурных образцах со сложной геометрической формой дефекты с определенными геометрическими размерами (длина, глубина и ширина раскрытия), максимально похожие на натурные. По результатам контроля полученных образцов строятся кривые $POD(a)$, позволяющие оценить качество контроля.

В 2015 г. специалистами ФГУП «ЦИАМ» им. П.И. Баранова проведена работа по определению размеров выявляемых трещин от малоциклового усталости в дисках турбины авиационного двигателя при проведении капиллярного люминесцентного контроля ЛЮМ1-ОВ, а также влияния обработки поверхности на вероятность обнаружения дефекта [21]. Исследования проводили на образцах из сплава ЭП741НП с трещинами от малоциклового усталости различного размера, расположенных вдоль и перпендикулярно направлению обработки поверхности, так же как и на дисках турбины авиационного двигателя. По результатам контроля построены вероятностные кривые выявляемости дефектов. Установлено, что трещины, расположенные перпендикулярно направлению обработки, выявляются лучше, чем трещины, ориентированные вдоль направления обработки. Полученные данные могут быть применены для оценки вероятности обнаружения окружных и радиальных трещин в дисках турбин авиационного двигателя при соблюдении аналогичных режимов контроля.

По результатам проведенных работ, направленных на построение кривых вероятности обнаружения дефектов, установлено, что размер выявляемых натуральных дефектов не соответствует размеру гарантированно выявляемого дефекта, полученному на образце для оценки чувствительности.

Заключения

Имеющиеся в настоящее время образцы, используемые на российских предприятиях для проверки чувствительности капиллярного контроля, достаточно просты в изготовлении, но часто не отражают природы образования дефекта и состояния поверхности детали в местах их расположения. Кроме того, при их изготовлении невозможно получить строго одинаковые размеры трещин для создания идентичных образцов – контрольного и арбитражного.

Наиболее опасными дефектами, при наличии которых детали, как правило, не пригодны к эксплуатации и часто даже не подлежат ремонту, являются трещины различного происхождения. Контрольные образцы с трещинами, полученными с учетом природы образования дефекта при изготовлении той или иной детали, в большей степени могут обеспечить наглядность результатов проверки чувствительности и всего технологического процесса.

С учетом зарубежного опыта оценки качества и чувствительности капиллярного контроля по кривым вероятности обнаружения дефектов POD(a) и полученных результатов исследований специалистов ФГУП «ЦИАМ», с целью повышения надежности неразрушающего контроля целесообразно применять данный способ оценки качества и чувствительности на российских предприятиях авиационной отрасли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
3. Каблов Е.Н. Россия на рынке интеллектуальных ресурсов // Эксперт. 2015. №28 (951). С. 48–51.
4. Ключев В.В., Евлампиев А.И., Попов Е.Д. и др. Неразрушающий контроль и диагностика: справочник. М.: Машиностроение, 2003. 656 с.
5. Беда П.И., Выборнов Б.И., Глазков Ю.Н. и др. Неразрушающий контроль металлов и изделий. М.: Машиностроение, 1976. 456 с.
6. ГОСТ 18442–80. Неразрушающий контроль. Капиллярные методы. М.: Изд-во стандартов, 1987. 24 с.
7. Куличкова С.И., Головков А.Н., Кудинов И.И., Лаптев А.С. Современные дефектоскопические материалы, оборудование и автоматизация процесса капиллярного неразрушающего контроля // Контроль. Диагностика. 2019. №2. С. 52–57. DOI: 10.14489/td.2019.02.pp 052-057.
8. Кадосов А.Д., Леднев И.С., Павлова Т.Д., Головков А.Н. Контрольные образцы для определения работоспособности магнитопорошковых дефектоскопов и магнитных индикаторов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №5 (77). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-76-84.
9. ОСТ1 90282–79. Качество продукции. Неразрушающий контроль. Капиллярные методы. М.: ВИАМ, 1979. 50 с.

10. Лобанова И.С., Калиниченко А.Н., Калиниченко Н.П., Камышева Е.Н. Определение возможности применения неметаллических контрольных образцов для оценки работоспособности дефектоскопических материалов и оценки чувствительности капиллярного контроля // *Reference Materials*. 2017. Vol. 13. No. 1. P. 37–42.
11. ГОСТ Р ИСО 3452-3–2009. Контроль неразрушающий. Проникающий контроль. Часть 3. Испытательные образцы. М.: Стандартинформ, 2011. 12 с.
12. Caturano G., Cavaccini G., Ciliberto A., Pianese V. Probability of Detection for Penetrant Testing in Industrial Environment // *Applied and Industrial Mathematics*. 2010. Vol. 3. No. 3. P. 186–195.
13. Lively J.A. Fluorescent penetrant inspection probability of detection demonstrations performed for space propulsion // *Review of Quantitative Nondestructive Evaluation*. 2003. Vol. 22. P. 1891–1898.
14. Rummel W.D., Matzkanin G.A. Nondestructive evaluation: NDE capabilities data book. Texas Research Institute Austin, 1997. 598 p.
15. Rental V.K., Mylavaram P., Gautam J., Kumar V. NDE Reliability using Laboratory Induced Natural Fatigue Cracks // 7th European-American Workshop on Reliability of NDE. Germany, Potsdam, 2017. P. 1–8. URL: <https://www.ndt.net/search/docs.php3?showForm=off&id=21793> (дата обращения: 04.09.2019).
16. Magnaflux. Магнитопорошковый контроль. Капиллярный контроль [Электронный ресурс]. URL: <https://docplayer.ru/63036394-Kapillyarnyy-kontrol-osnovna...lyarnyy-kontrol.html> (дата обращения: 04.09.2019).
17. Филинов М.В., Прохоренко П.П. Физические основы и средства капиллярной дефектоскопии. М.: Физматлит, 2008. 306 с.
18. Луценко А.Н., Славин А.В., Ерасов В.С., Хвацкий К.К. Прочностные испытания и исследования авиационных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 527–546. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-527-546.
19. Калашников В.С., Кашапов О.С., Павлова Т.В., Истракова А.Р. Исследование сварных соединений сплава ВТ41, полученных методом ЭЛС // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S5. С. 81–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-81-88.
20. Kemppainen M., Virkkunen I. Production of Real Flaws in Probability of Detection (POD-) Samples for Aerospace Applications // 4th International Symposium on NDT in Aerospace. 2012. P. 1–7. URL: <http://2012.ndt-aerospace.com/Proceedings/Th1A-POD-I> (дата обращения: 04.09.2019).
21. Кудинов И.И., Цыкунов Н.В., Якубин С.П. Определение размеров выявляемых трещин в дисках турбины авиационного двигателя при проведении капиллярного контроля // Сб. тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф. «Авиадвигатели XXI века» (Москва, 24–27 нояб. 2015 г.). М.: ЦИАМ имени П.И. Баранова, 2015. С. 502–503.

УДК 582.288.4

А.А. Кривушина¹, Т.В. Бобырева¹

**СОХРАНЯЕМОСТЬ СВОЙСТВ ШТАММОВ
«КЕРОСИНОВОГО» ГРИБА *HORMOCONIS RESINAE*
ПРИ МНОГОЛЕТНЕМ ХРАНЕНИИ В КОЛЛЕКЦИИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-104-112

*Изучена сохраняемость свойств семи штаммов вида *Hormoconis resiniae* (или «керосинового» гриба) после многолетнего хранения в коллекции методом субкультивирования на питательных средах. Показано, что все штаммы сохранили свою способность расти за счет углеводородов авиационного топлива, но существенно увеличилась лаг-фаза (или время, необходимое для начала активного роста в топливе) – с 1 до 3 мес. У повторно реизолированных штаммов лаг-фаза уменьшилась до 10–14 дней, данные культуры были депонированы в музейную коллекцию микроорганизмов ФГУП «ВИАМ» методами лиофилизации и криоконсервации. Поскольку длительность испытаний топлив на грибостойкость по ГОСТ 9.023–74 составляет 21 сут, полученные результаты следует учитывать при выборе метода хранения и условий культивирования перед началом испытаний.*

Ключевые слова: биоповреждения, авиационное топливо, микробиологическая стойкость, «керосиновый» гриб, *Hormoconis resiniae*, *Cladosporium resiniae*, грибостойкость топлива, микробиологическая деструкция.

A.A. Krivushina¹, T.V. Bobyрева¹

**PROPERTY PERSISTENCE
OF «KEROSENE» FUNGUS *HORMOCONIS RESINAE* STRAINS
DURING LONG-TERM STORAGE IN THE LABORATORY**

*The property persistence of *Hormoconis resiniae* (or «kerosene» fungus), seven strains was studied after many years of storage in the collection by subculture on nutrient media. It was shown that all strains retained their ability to grow due to hydrocarbon aviation fuel, but the lag phase increased significantly (or the time required to starting active growth in fuel) – from 1 to 3 months. Lag phase of re-isolated strains decreased to 10–14 days. These strains were deposited in the FSUE «VIAM» museum collection of microorganisms by lyophilization and cryogenic freezing. Since the fungal resistance tests duration according to GOST 9.023–74 is 21 days, the results should be taken into account when choosing a storage method and cultivation conditions before testing.*

Keywords: biodeterioration, aviation fuel, microbiological resistance, «kerosene» fungus, *Hormoconis resiniae*, *Cladosporium resiniae*, fungi resistance of fuel, microbial destruction.

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

Введение

Среди всех типов биоповреждений авиационных материалов и изделий наибольшую опасность представляют повреждения мицелиальными грибами и другими микроорганизмами авиационного топлива и топливных систем. Микромицеты

обладают высокой скоростью роста, а образовавшаяся биомасса может засорить топливные системы и стать причиной выхода из строя двигателей. Аварийная ситуация возможна и в случае образования грибами кислот и ферментов, которые усилят коррозию металлов, разрушение неметаллических материалов, что приведет к нарушению герметичности баков [1–6]. Среди грибов, повреждающих топливо, наиболее известен вид *Hormoconis (H.) resinae* или *Cladosporium resinae*.

В природе гриб обитает в различных биогеоценозах и известен как компонент почвенной микобиоты, его неоднократно выделяли из почв и других субстратов, загрязненных нефтью и ее производными [7]. Вид обнаружен в пробах авиатоплив в Австралии, в большом количестве проб топлив в Бразилии и Калифорнии. Об обнаружении *H. resinae* есть сообщения из Англии, Дании, Индии, Сирии, Нигерии, Японии, Новой Зеландии, Кубы и др. Очевидно, расширение авиалиний может способствовать распространению гриба по всему земному шару [1, 8]. Некоторые авторы предположили, что именно *H. resinae* стал причиной ряда авиакатастроф [1, 9, 10].

Культуры гриба *H. resinae* активно используются для испытаний грибостойкости топлив и биоцидных присадок к топливу согласно ГОСТ 9.023–74 «ЕСЗКС. Топлива нефтяные. Метод лабораторных испытаний биостойкости топлив, защищенных противомикробными присадками» [11, 12]. Во ФГУП «ВИАМ» для испытаний используется стандартный штамм *H. resinae*, чья физиологическая активность постоянно проверяется опытным путем. Однако, кроме него, в ВИАМ накоплена большая коллекция микромицетов-деструкторов, среди которых присутствуют и семь штаммов вида *H. resinae*, выделенных из разных климатических зон. Они представляют большой интерес для проведения сравнительных испытаний и исследований, но до недавнего времени для их хранения использовали метод субкультивирования на питательных средах. К недостаткам данного метода относится довольно высокая вероятность потери необходимых физиологических свойств культуры. После приобретения необходимого оборудования вся коллекция микроорганизмов ФГУП «ВИАМ» была продублирована с использованием методов долгосрочного хранения: криоконсервации и лиофилизации. Однако при переводе штаммов в дублирующую долгосрочную коллекцию необходима проверка их физиологических свойств после многолетнего хранения на питательных средах для исключения грибов, потерявших свою активность. В связи с этим цель данной работы – изучить сохраняемость свойств семи штаммов вида *H. resinae* после многолетнего хранения методом субкультивирования.

Материалы и методы

В исследовании использованы два вида авиационного топлива марок РТ и ТС-1, а также семь штаммов вида *H. resinae*, выделенных в различных условиях и хранящихся в коллекции в течение разного времени. Штаммы viam57, viam58, viam59 и viam79 выделены из образцов топлива, извлеченных из кессон-баков эксплуатирующихся самолетов, совершивших аварийные посадки по причине забивки фильтров [13–15]. Штамм viam44 выделен из образца топливно-минеральной среды, проходившей экспозицию на экспериментальной площадке в районе города Батуми. Срок хранения штаммов viam44 и viam58 в коллекции ФГУП «ВИАМ» составляет 12 лет, штаммов viam57, viam59 и viam79 – 10 лет. Штаммы viam179 и viam180 выделены из проб топлива ТС-1, взятых на частных аэродромах: viam180 – из емкости, предотвращающей разлив топлива при открывании и закрывании крана устройства для оперативного хранения и раздачи топлива, viam179 – из отстоя топливозаправочной станции. Срок хранения штаммов viam179 и viam180 составляет 4 года.

Штаммы высеяны на чашки Петри со свежими питательными средами сусл-агар и среда Чапека. После выращивания культур в течение 12 сут путем смыва спор стерильной водой приготавливали суспензию спор каждого штамма в отдельности. Далее в 10 повторностях в стерильные пробирки с 3 мл топлива и 3 мл минеральной среды вносили по 0,3 мл споровой суспензии каждого штамма гриба в одинаковой концентрации, согласно ГОСТ 9.023–74 – не менее 10^6 спор. Пробирки встряхивали и помещали в термостат с температурой $+28^{\circ}\text{C}$. Контроль за ростом грибов осуществляли через каждые 7 дней в течение 3 мес. Характер роста оценивали визуально, обращая внимание на мутность раствора, наличие хлопьевидного осадка, возможность образования сгустков на границе раздела фаз, а степень развития – по шестибальной шкале на основе признаков, описанных в ГОСТ 9.023–74 (рис. 1).

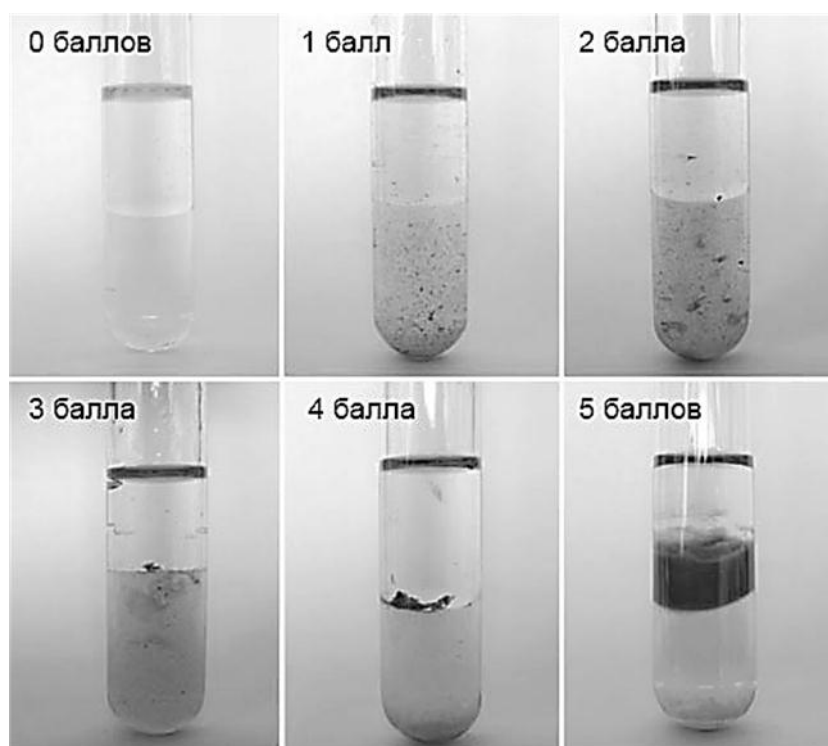


Рис. 1. Оценка роста грибов в топливоводно-минеральной среде по визуальным признакам:

0 баллов – рост отсутствует; 1 балл – мутный раствор, очень мелкие хлопья; 2 балла – хлопья средней величины, легко различимы визуально; 3 балла – крупные хлопья; 4 балла – небольшие сгустки; 5 баллов – крупные сгустки на границе раздела фаз

После окончания эксперимента проводили микроскопическое исследование содержимого пробирок. В целях проверки чистоты и идентичности инокулята его высевали на чашки Петри с агаризованным сусл-ом и средой Чапека.

Результаты и обсуждение

Штаммы вида *H. resiniae* способны к росту в топливе за счет выделения определенных веществ – ферментов и кислот, которые расщепляют сложные нефтяные углеводороды до простых, в дальнейшем они используются микромицетами в качестве основного источника углерода. Показано, что *H. resiniae* активно производит две формы внеклеточной амилазы, которая гидролизует крахмал с образованием глюкозы [16]. При росте *H. resiniae* на смеси *n*-алканов расщепление субстрата протекает последовательно в соответствии с увеличением молекулярной массы алканов. Поскольку *H. resiniae*

продуцирует сравнительно небольшое количество поверхностно-активных веществ, таких как фосфолипиды и жирные кислоты, углерод вначале пассивно адсорбируется на поверхность клеток, а затем транспортируется внутрь клетки путем активного переноса, однако точный механизм переноса *n*-алканов внутрь клетки данным видом гриба до сих пор не изучен [17, 18].

Оценить способность окисления сложных углеводов микромицетами возможно визуально по характерным признакам роста, описанным в ГОСТ 9.023–74. Результаты инокулирования топлива семью штаммами вида *H. resinae* в течение 3 мес представлены в таблице.

Оценка роста штаммов *Hormoconis resinae* в различных видах авиационного топлива

Наименование штамма	Срок хранения в коллекции, лет	Рост штаммов, балл, при времени осмотра, мес		
		1	2	3
В топливе ТС-1				
viam44	12	1	4	5
viam57	10	1	3	5
viam58	12	4	5	5
viam59	10	3	5	5
viam79	10	1	5	5
viam179	4	1	1	3
viam180	4	4	5	5
В топливе РТ				
viam44	12	1	4	5
viam57	10	1	5	5
viam58	12	4	5	5
viam59	10	4	5	5
viam79	10	1	5	5
viam179	4	1	1	3
viam180	4	4	5	5

После первого месяца эксперимента признаки роста выражены только у трех штаммов из семи: viam58, viam59 и viam180. В пробирках с данными культурами отмечено образование небольших слизистых сгустков на границе раздела водно-топливной среды. В пробирках со штаммами viam44, viam57, viam79 и viam179 наблюдали лишь небольшое помутнение минеральной среды.

После 2 мес инокулирования признаки роста отмечены у шести из семи штаммов *H. Resinae*, причем наиболее активный рост в виде темноокрашенных мицелиальных сгустков отмечен для топлива РТ. В пробирках с топливом ТС-1 мицелиальные сгустки у ряда штаммов меньше по объему и более светлоокрашенные. Единственным штаммом, для которого не отмечен рост после 2 мес эксперимента, оказался viam179, выделенный из отстоя топливозаправочной станции. В пробирках с инокулированным топливом наблюдали лишь помутнение водно-минеральной среды. Однако спустя еще один месяц в пробирках с данным штаммом отмечено появление небольших светлоокрашенных хлопьевидных образований, прикрепленных к стеклянным стенкам на границе раздела фаз. При микроскопировании содержимого пробирок обнаружено, что хлопьевидные образования представляют собой переплетения гиф и небольшое количество спороношений. Гифами называются нитевидные образования, состоящие из множества клеток и образующие собой основное тело микромицетов. Вся совокупность гиф называется мицелием гриба. За счет разрастания гиф происходит рост колонии, в отсутствии препятствий гифы растут центробежно из центра колонии, в результате чего образуется грибная колония сферической формы. В данном

случае на границе раздела фаз, между слоем топлива и слоем водно-минеральной среды, постепенно образуется мицелиальный сгусток, максимальный размер которого соответствует диаметру пробирки (5 баллов на рис. 1).

По окончании эксперимента, после трех месяцев, сделан высев на агаризованное сусло и среду Чапека с целью проверки идентичности инокулированной культуры. Для всех семи изученных штаммов *H. resinae* отмечена приблизительно одинаковая скорость роста колоний, которая варьировалась в пределах от 3 до 4 см в диаметре за 10 сут роста на среде Чапека при температуре +25°C, от 4 до 5 см в диаметре на агаризованном сусле. Морфология колоний на среде Чапека схожа у исследуемых штаммов (рис. 2, а). К основным определительным признакам относится окраска и структура поверхности [19], у изученных культур на среде Чапека колонии достаточно тонкие, прижатые, коричневого цвета, с бесцветным краем и темно-окрашенной центральной частью. Реверс колоний темно-коричневый. На среде сусло-агар колонии *H. resinae* более объемные, светло-коричневые, благодаря многочисленным спороншениям выглядят «песчаными», гранулированными, край колонии более светлый. Реверс колоний на сусле темно-коричневый, у некоторых штаммов отмечено образование белого воздушного мицелия на верхней поверхности в виде радиально расходящихся из центра лучей (рис. 2, б). Таким образом, подтверждено, что выращенные культуры морфологически соответствуют описанию вида *H. resinae*, а также подтверждена идентичность штаммов и чистота проведенного эксперимента.

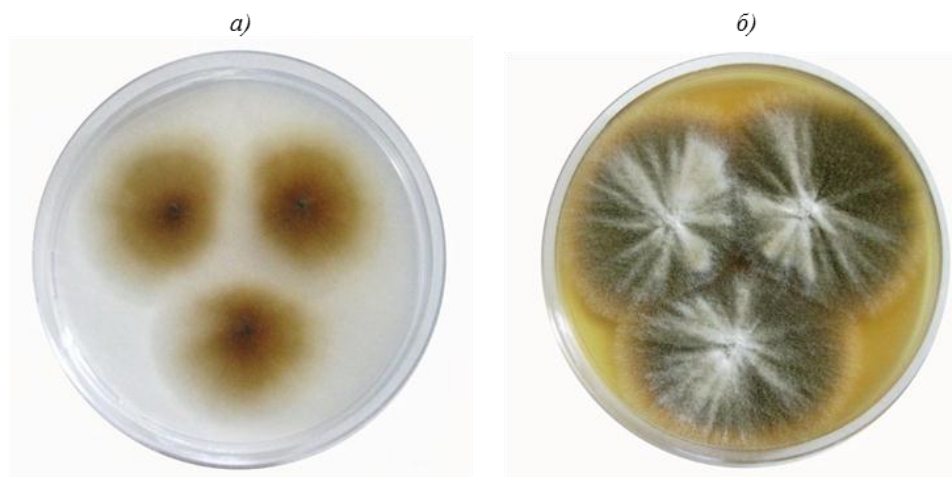


Рис. 2. Культура гриба *Hormoconis resinae* на среде Чапека (а) и агаризованном сусле (б)

Помимо морфологического подтверждения проведено микроскопическое исследование содержимого пробирок, которое показало наличие хорошо сформированных спороншений, по которым определяется *H. resinae* (рис. 3). Для них характерно наличие двух видов спор – это конидии и рамоконидии. Конидии более мелкие по размеру (приблизительно $(3-6) \times (2-3)$ мкм), эллипсоидальной или яйцевидной формы, одноклеточные с гладкой поверхностью. Рамконидии более крупные, вытянутые, цилиндрической формы, а также одноклеточные, но иногда бывают и двухклеточные с гладкой или шероховатой поверхностью. По размеру рамоконидии приблизительно 8–20 мкм в длину и 3–5 мкм в ширину. На вершине рамоконидий находятся специальные бугорки, на которых образуются собственно конидии. Конидии собраны в цепочки, чаще всего по 2–3 шт., иногда сидят одиночно. Возможно также образование конидий без рамоконидий – сразу на специальных гифах, которые

называются конидиеносцы. Вид *H. resinae* очень схож по строению спороношений с видами рода *Cladosporium*, из-за чего долгие годы «жеросиновый» гриб относили к виду *Cladosporium resinae*. Однако в настоящее время гриб относится к отдельному роду и виду *H. resinae*, отличительной чертой от видов рода *Cladosporium* служит отсутствие хорошо различимых рубчиков на конидиях [19, 20]. Вышеперечисленные микроморфологические признаки характерны для всех семи изучаемых штаммов, что в совокупности с внешним сходством подтверждает идентичность штаммов и отсутствие заражения во время хранения на питательных средах.

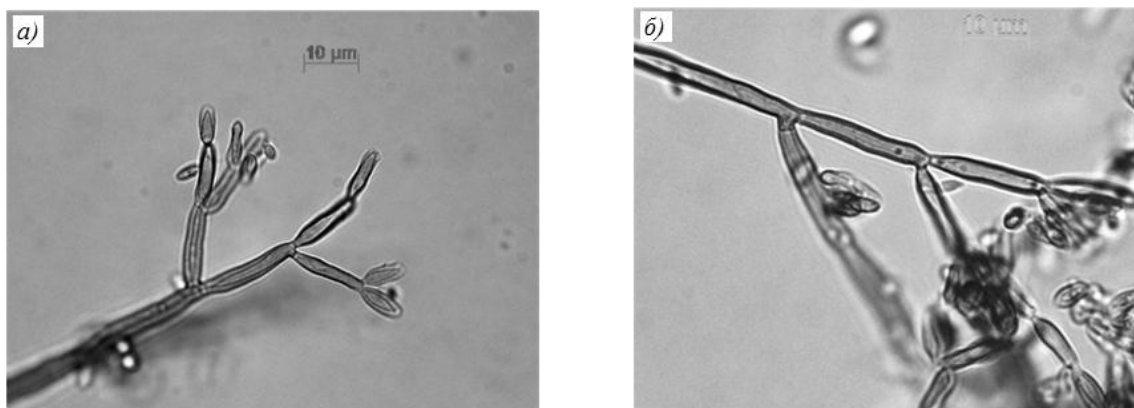


Рис. 3. Спороношения гриба *Hormoconis resinae*: рамokonидии (a) и конидии (б)

Таким образом, после 3 мес инокулирования топлива культурами «жеросинового» гриба получены данные о сохранении у всех исследованных штаммов необходимых физиологических свойств, а именно – способности усваивать углеводороды авиационного топлива. Однако, как видно из результатов, значительно увеличилась лаг-фаза для начала роста микромицетов. Лаг-фаза роста микроорганизмов соответствует периоду физиологического приспособления, включающего индукцию ферментов, необходимых для усвоения питательных элементов. На продолжительность лаг-фазы влияет ряд причин, среди которых основные – это условия культивирования культуры до приготовления споровой суспензии и возраст инокулируемого материала. Что касается первой причины, если источники энергии в новой среде будут отличаться от предыдущих, где находилась культура, то для адаптации к новым условиям может потребоваться синтез новых ферментов, ранее не продуцируемых ввиду отсутствия необходимости. По поводу второй причины – также может потребоваться время для адаптации в случае, если споровая суспензия приготовлена из старой культуры, находящейся в стационарной фазе. Под стационарной фазой понимается время, когда происходит замедление роста гриба, поскольку постепенно происходит исчерпание питательных веществ и накопление токсичных метаболитов. Ей предшествует фаза экспоненциального роста, во время которой микроорганизмы наиболее активно растут и потребляют питательные вещества из внешней среды [21].

В данном случае возраст инокулируемого материала или споровой суспензии был одинаковым для всех семи штаммов и составлял 12 сут. Однако срок хранения в коллекции, а также количество пересевов на питательных средах существенно различались, поскольку штаммы выделены в разное время в различных местах и климатических зонах. Тем не менее показано, что отсутствует связь между продолжительностью хранения на питательной среде и длительностью лаг-фазы для

начала развития в среде топлива. Например, раньше всех начал образовывать мицелиальные сгустки штамм *viam58*, хранившийся в коллекции 12 лет, а штамм *viam179*, хранившийся в коллекции всего 4 года, смог начать свое развитие только к концу третьего месяца. По-видимому, время, необходимое для запуска синтеза ферментов, способных расщеплять длинные углеводороды, является индивидуальной внутриштаммовой особенностью, которую невозможно прогнозировать при резкой смене внешних условий.

Основываясь на предыдущем выводе, при проведении испытаний надо обязательно учитывать длительность лаг-фазы, ее изменения при смене среды культивирования и других условий. Несмотря на то, что все штаммы в целом сохранили свою способность к росту в топливе, метод субкультивирования или хранения на питательных средах не подходит для поддержания активных штаммов микромицетов. Поскольку длительность испытаний, согласно ГОСТ 9.023–74, составляет 21 сут, то в случае применения таких культур возможен риск получения неправильных результатов о грибостойкости топлив или об эффективности биоцидных присадок к топливу. Это подтверждают результаты данного эксперимента, когда признаки роста появились у ряда штаммов после 2–3 мес испытания.

Испытания физиологической активности семи штаммов *H. resinae* продолжены после 3 мес инокулирования и выделения их на питательные среды. Полученные таким образом культуры, т. е. повторно реизолированные из топлива, также выращены на чашках Петри, повторно приготовлена споровая суспензия и внесен посевной материал в новые пробирки с топливом и минеральной средой по методике, использованной ранее. В результате во всех пробирках признаки роста появились в течение первых двух недель, а к 21 сут, т. е. к окончанию испытаний, согласно ГОСТ 9.023–74, в пробирках наблюдали крупные мицелиальные сгустки на границе раздела фаз. Таким образом, можно сделать вывод о том, что рабочие культуры «керосинового» гриба *H. resinae* необходимо дополнительно хранить в водно-топливной среде для наилучшего сохранения физиологических свойств и поддержания активности штаммов.

Повторно реизолированные активные штаммы *H. resinae*, полученные в ходе данного исследования, также дополнительно депонированы в музейную коллекцию микроорганизмов ФГУП «ВИАМ» методами лиофилизации и криоконсервации.

Заключения

Таким образом, после многолетнего хранения в коллекции методом субкультивирования семь штаммов вида *H. resinae* (*viam44*, *viam57*, *viam58*, *viam59*, *viam79*, *viam179*, *viam180*) сохранили свою способность расти за счет углеводов авиационного топлива. Однако существенно увеличилась лаг-фаза (или время, необходимое для начала активного роста в топливе) – с 1 до 3 мес. У повторно реизолированных культур признаки роста появились в течение первых двух недель, таким образом, лаг-фаза уменьшилась до периода, подходящего для проведения испытаний.

Поскольку длительность испытаний топлив на грибостойкость по ГОСТ 9.023–74 составляет 21 сут, полученные результаты следует учитывать при выборе метода хранения и условий культивирования перед началом испытаний. Наиболее эффективными способами хранения с точки зрения сохранения необходимых физиологических свойств считаются методы лиофилизации и криоконсервации. Однако они относятся к методам долгосрочного хранения, восстановление культуры

требует определенного времени и не всегда применимо в условиях его ограниченности. Для наиболее оперативного проведения испытаний рекомендуется использовать рабочую коллекцию микромицетов, а значит, рабочие культуры «керосинового» гриба *H. resinae* необходимо дополнительно хранить в водно-топливной среде и производить высевы на питательные среды непосредственно при подготовке к проведению испытаний. При пересмотре ГОСТ 9.023–74 рекомендуется внести изменения в методику в части, касающейся применения и хранения культур микроорганизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коваль Э.З., Сидоренко Л.П. Микодеструкторы промышленных материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 187 с.
2. Hamme J.D.V., Singh A., Ward O.P. Recent advances in petroleum microbiology // Microbiology and molecular biology reviews. 2003. No. 67 (4). P. 503–549.
3. Rauch M.E., Graef H.W., Rozenzhak S.M. et al. Characterization of Microbial Contamination in United States Air Force Aviation Fuel Tanks // Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 2006. No. 33 (1). P. 29–36.
4. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. Биоповреждения материалов и изделий техники // Горение, деструкция и стабилизация полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. С. 73–99.
5. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
6. Каблов Е.Н., Ерофеев В.Т., Светлов Д.А., Смирнов В.Ф., Богатов А.Д. Биоповреждения в космических аппаратах // Сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Композиционные материалы. Теория и практика». Пенза, 2015. С. 40–46.
7. Crous P.W., Braun U., Schubert K., Groenewald J.Z. Delimiting *Cladosporium* from morphologically similar genera. Studies in Mycology. 2007. No. 58. P. 33–56.
8. Кондратюк Т.А., Харкевич Е.С., Захарченкова В.А. и др. Биоповреждение авиационного топлива ТС-1 микроскопическими грибами // Микология и фитопатология. 2007. Т. 41. №5. С. 442–448.
9. McVea G.G., Solly R.K. Control of fuel microorganisms with magnetic devices: laboratory investigation with *Hormoconis resinae* // Aircraft Materials Technical Memorandum. 1991. No. 408. P. 1–11.
10. Martin-Sanchez P.M., Gorbushina A.A., Kunte H.J., Toepel J. A novel QPCR protocol for the specific detection and quantification of the fuel-deteriorating fungus *Hormoconis resinae*. Biofouling. Taylor&Francis. 2016. Vol. 32. No. 6. P. 635–644.
11. ГОСТ 9.023–74. ЕСЗКС. Топлива нефтяные. Метод лабораторных испытаний биостойкости топлив, защищенных противомикробными присадками. Защита от коррозии. Часть 6. Защита от биоповреждений. М.: Изд-во стандартов, 1994. 9 с.
12. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
13. Кривушина А.А., Горяшник Ю.С. Способы защиты материалов и изделий от микробиологического поражения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-80-86.
14. 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.

15. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Испытания на микробиологическую стойкость в натурных условиях различных климатических зон // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №4 (40). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-11-11.
16. Vainio A.E.I. Amylolytic yeast: expression of *Hormoconis resinae* glucoamylase P in *Saccharomyces cerevisiae*. PhD Thesis. Turun Yliopisto Institute, Finland, 1996. P. 3–8.
17. Morgan P., Watkinson R.J. Biodegradation of components of petroleum. Biochemistry of microbial degradation. 1994. P. 1–31.
18. Rafin C., Veignie E. *Hormoconis resinae*, the kerosene fungus: Handbook of hydrocarbon and lipid microbiology. Springer International Publishing AG, 2018. P. 16–21.
19. Кривушина А.А., Чекунова Л.Н., Мокеева В.Л. Морфологические особенности штаммов «керосинового» гриба *Hormoconis resinae* при росте в авиационном топливе и на питательных средах // Микология и фитопатология. 2019. №1. С. 23–32.
20. Domsch K.H., Gams W., Anderson T.H. Compendium of Soil Fungi (2nd ed.). Lubrecht & Cramer Ltd, 2007. 672 p.
21. Цавкелова Е.Л., Климова С.Ю., Чердынцева Т.Л., Нетрусов Л.И. Микроорганизмы – продуценты стимуляторов роста растений и их практическое применение (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 2006. Т. 42. №2. С. 133–143.

РЕШЕНИЕ

**IV ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ»**

18 октября 2019 г.
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва

На сегодняшний день в России активно ведутся разработки различных полимерных композиционных материалов (ПКМ) и технологий их изготовления, которые позволят широко применять ПКМ как в аэрокосмической, так и в гражданской промышленности. Конференция по данной теме является важным мероприятием, на котором специалистам научных организаций и промышленных предприятий, конструкторских бюро предоставляется возможность поделиться опытом, обсудить широкий спектр вопросов и проблем, связанных с созданием и продвижением композиционных материалов и технологий их переработки.

В докладах участников IV Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения» (далее – конференция) представлены актуальные теоретические и практические вопросы получения компонентов, изготовления композиционных материалов, проектирования ответственных изделий, изготовления интегральных конструкций.

После обмена мнениями по тематике конференции участники решили:

1. Отметить, что доклады участников конференции соответствуют приоритетным задачам, которые обозначены в актуализированном стратегическом направлении 13 «Полимерные композиционные материалы» «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», разработанных во ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.

2. Отметить, что основными векторами технологического развития остаются автоматизация производства, аддитивные технологии получения изделий из полимерных композиционных материалов и создание высокотемпературных полимерных композиционных материалов, что позволит существенно расширить сферы применения деталей и узлов из ПКМ в сложных технических системах.

Для решения данного комплекса задач необходимо создание центра компетенций по проектированию и изготовлению автоматизированного оборудования (для резки, перемотки, выкладки, плетения, 3D-ткачества и др.) для высокотехнологичных производств ПКМ и изделий из них, принятие соответствующей государственной программы по развитию аддитивных технологий и интенсификация усилий отраслевых научных организаций по разработке и постановке на производство высокотемпературных полимерных композиционных материалов.

Поручить Организационному комитету подготовить обращение в Минпромторг России с предложениями по организации данной работы.

3. Одним из сдерживающих факторов разработки ПКМ нового поколения и их широкого применения является отсутствие производств исходных химических компонентов высокой чистоты (по результатам аналитического исследования, проведенного под руководством ФГУП «ВИАМ», выявлено 22 группы, 76 компонентов – смолы, полиэфирэфиркетон, катализаторы, растворители, пленки, волокна и др.).

Для координации деятельности различных участников разработки, производства и применения компонентов, изготовления композиционных материалов, проектирования ответственных изделий, изготовления интегральных конструкций требуется утверждение Комплексного плана по развитию производства композиционных материалов и разработка отдельной государственной программы по организации производства особо чистых веществ и компонентов специальной химии и ПКМ.

Поручить Организационному комитету подготовить соответствующее обращение в Минпромторг России с целью инициации решения данных проблем.

4. Необходимо определить отдельную отраслевую организацию – как центр компетенции, ответственный за разработку технологий и развитие производства химических соединений особо чистых веществ для специальной химии и электронной компонентной базы.

5. Организовать работы по дальнейшему развитию фундаментальных и прикладных исследований, реализующихся в рамках грантов РФФИ, РНФ, Минобрнауки России и иных источников, определив следующие перспективные направления развития производственных технологий нового поколения:

- разработка ресурсосберегающих технологий получения компонентов для ПКМ;
- создание цифровых технологий в области моделирования и проектирования, разработка автоматизированных производственных комплексов по изготовлению деталей из ПКМ методами выкладки и намотки;
- разработка аддитивных технологий получения ПКМ, в том числе с применением термопластичных полимеров, армированных дискретными и непрерывными волокнами;
- разработка быстроотверждаемых нетоксичных полимерных композиционных термопластичных материалов с заданной молекулярной массой и химической структурой, пригодных для утилизации после окончания эксплуатации изделий из них;
- совершенствование методов неразрушающего контроля, разработка методов мониторинга конструкций встроенными сенсорами, создание «умных» конструкций на основе интеллектуальных материалов.

Организационному комитету подготовить обращение в соответствующие фонды с рекомендацией по приоритетам объявляемых конкурсов на проведение фундаментальных и прикладных исследований.

6. Одобрить инициативу ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по подготовке конференции и выразить признательность руководству института за ее организацию. Считать целесообразным регулярно проводить семинары и конференции по данной теме на базе промышленных предприятий и отраслевых институтов.

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками конференции.