

УДК 669.14.018.8

И.А. Богачев¹, Е.А. Сульянова¹, Д.И. Сухов¹, П.Б. Мазалов¹**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ
И СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ
СИСТЕМЫ Fe–Cr–Ni, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ
СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-3-13

Проведены микроструктурные исследования образцов коррозионностойкой стали системы Fe–Cr–Ni, полученных селективным лазерным сплавлением. Дана оценка механических свойств и коррозионной стойкости стали в исходном состоянии и после термообработки. Микроструктура материала после синтеза достаточно неоднородна и состоит из мелких зерен и ячеек, ориентированных вдоль направления кристаллизации. После газостатической и термической обработок структура гомогенизируется и приобретает вид, идентичный литому аналогу. Анизотропии механических свойств, присущей синтезированному состоянию, не наблюдается.

Ключевые слова: коррозионностойкая сталь, микроструктура, анизотропия механических свойств, селективное лазерное сплавление, термообработка, рекристаллизация.

I.A. Bogachev¹, E.A. Sulyanova¹, D.I. Sukhov¹, P.B. Mazalov¹**MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES
INVESTIGATIONS OF Fe–Cr–Ni STAINLESS STEEL
OBTAINED BY SELECTIVE LASER MELTING**

Microstructure investigations of Fe–Cr–Ni stainless steel's sintered samples obtained by selective laser melting were held. Mechanical properties and corrosion resistance of the samples at the initial state and after treatment were estimate. It is shown that material's structure consists of fine grain sells oriented along the crystallization direction. After hot isostatic pressing and heat treatment microstructure becomes more homogeneous and takes the form of identical one of the casting material. Anisotropy of the mechanical properties intrinsic to the sintered state is not observed.

Keywords: stainless steel, microstructure, mechanical properties anisotropy, selective laser melting, heat treatment, recrystallization.

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

Развитие современных высокотехнологичных производств и появление новых образцов техники предъявляет повышенные требования к материалам, применяемым в настоящее время для создания изделий аэрокосмической и других отраслей промышленности. Увеличение рабочих температур, статических и динамических нагрузок, воздействие агрессивной внешней среды, а также снижение массы изделий приводит к тому, что существующие материалы и технологии их получения в отдельных случаях не позволяют изготовить деталь с заданными характеристиками. Появление и внедрение аддитивных технологий и цифрового проектирования при создании изделий с использованием топологической оптимизации и бионического дизайна позволяют успешно решать задачи весовой оптимизации конструкций, однако при их использовании

необходимо применять материалы с высокими прочностными характеристиками, степенью однородности структуры и изотропией свойств, поскольку бионически спроектированная деталь имеет сложную форму и схему распределения нагрузок, достаточно малое поперечное сечение отдельных элементов и наличие развитых полостей [1, 2].

Для изготовления элементов силовых конструкций, кронштейнов, корпусов, патрубков и других нагруженных узлов техники, работающих при повышенных температурах или в агрессивной среде и спроектированных с применением топологической оптимизации, целесообразно применять высокопрочные коррозионностойкие стали, обладающие достаточной прочностью и позволяющие, несмотря на достаточно высокую плотность материала, уменьшить массу изделия путем применения более тонких топологических элементов при проектировании [3, 4].

В данной работе проведены исследования микроструктуры и прочностных характеристик коррозионностойкой мартенситостареющей безуглеродистой стали системы Fe–Cr–Ni, дополнительно легированной Co и Mo и изготовленной с применением технологии селективного лазерного сплавления (СЛС), с рабочей температурой до 500°C. Высокое содержание хрома в стали способствует сопротивлению коррозии, а легирование кобальтом и молибденом увеличивает прочность материала при повышенных температурах. Необходимый уровень свойств достигается за счет дисперсионного твердения материала в процессе термической обработки (ТО) [5]. Определены основные закономерности при ТО, позволяющие получить равномерную структуру материала с практически полностью отсутствующей анизотропией свойств и с учетом особенностей формирования структуры.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.4. «Технологии получения би- и полиметаллических естественноармированных металлических материалов методом прямого лазерного синтеза из металлических порошков» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [6].

Материалы и методы

В качестве исходного материала для изготовления экспериментальных образцов использована металлопорошковая композиция (МПК) указанной стали системы Fe–Cr–Ni фракцией 10–63 мкм со средним размером частиц 36 мкм. Процесс селективного лазерного сплавления (СЛС) МПК выполнен на установке Concept Laser M2 Cusing по разработанному оптимальному режиму сплавления (толщина слоя 30 мкм, объемная плотность энергии лазерного луча 83 Дж/мм³), обеспечивающему минимальную остаточную пористость. Синтезированные образцы представляют собой заготовки простой формы для структурных и металлофизических исследований и механических испытаний. Металлофизические исследования и механические испытания проводили на экспериментальных образцах из стали системы Fe–Cr–Ni в исходном синтезированном состоянии, а также после применения горячего изостатического прессования (ГИП) и термообработки.

Металлографический анализ и определение объемной доли пор проводили на оптическом микроскопе Leica DM IRM, растровую электронную микроскопию – на РЭМ Verios 460 XHR, просвечивающую электронную микроскопию – на ПЭМ Tecnai G2 F20 S-Twin TMP. Прочностные испытания проводили на разрывной машине КАРРА 50DS согласно ГОСТ 1497–84, испытания на коррозионную стойкость – в камере солевого тумана с выдержкой 3 мес согласно ГОСТ 9.308–85.

Результаты и обсуждение

Применение оптимизированного режима СЛС позволило достичь в стали минимально возможной остаточной пористости – не более 0,28%. Данные поры являются

порами закрытого типа, преимущественно газовыми, с ровными краями, сферической формы, образовавшиеся в результате захвата газа расплавленным металлом. На рис. 1, а, б показан внешний вид образовавшейся остаточной пористости (стрелками указаны наиболее крупные поры). Максимальный диаметр пор в исследованных образцах составил не более 92 мкм. Такой тип закрытой пористости может быть эффективно устранен последующим применением горячего изостатического прессования (ГИП). Проведение ГИП при температуре выше температуры ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращения позволило существенно уменьшить остаточную пористость до уровня 0,01–0,02% [7]. Сравнительные результаты измерения пористости в исходном синтезированном состоянии и после ГИП показаны в табл. 1. Внешний вид экспериментальных образцов после ГИП представлен на рис. 1, в, г.

Таблица 1

Влияние ГИП на остаточную пористость исследуемой стали системы Fe–Cr–Ni

Состояние	Направление синтеза	Объемная доля пор, % (разброс на 25 полях зрения при $\times 200$)	Максимальный размер поры D_{max} , мкм	Средний диаметр пор, мкм
Исходное	XУ	0,28 (0,06–0,95)	91,19	15,50 $\pm$ 1,38
	XZ	0,20 (0,02–1,13)	81,89	12,95 $\pm$ 1,52
После ГИП	XУ	0,02 (0,01–0,05)	13,80	5,49 $\pm$ 0,26
	XZ	0,01 (0,003–0,02)	8,67	4,36 $\pm$ 0,21

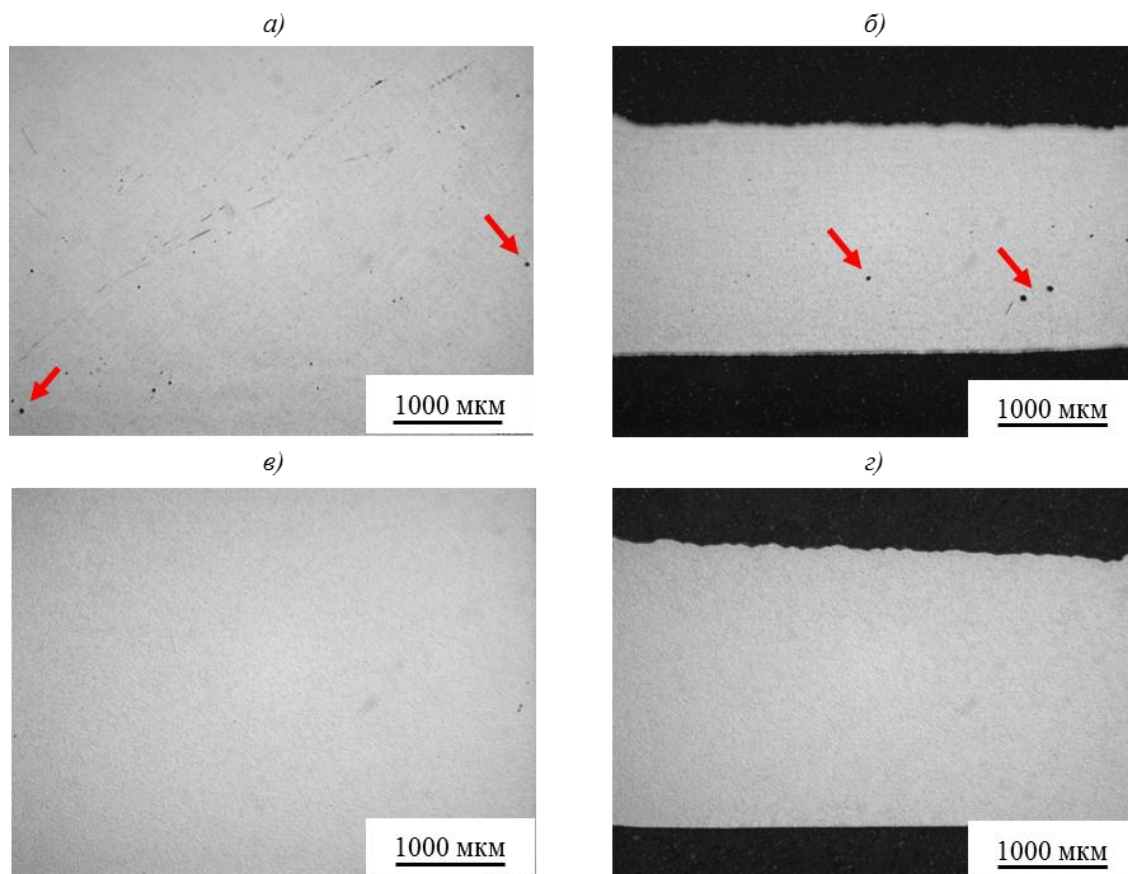


Рис. 1. Внешний вид остаточной пористости синтезированных образцов стали в различных структурных состояниях:

а, б – исходное после СЛС; в, г – после проведения ГИП

Микроструктура исследуемой стали в исходном состоянии представляет собой типичную структуру синтезированного методом СЛС материала – в плоскости шлифа, перпендикулярной направлению синтеза (XУ), наблюдаются следы трековой структуры,

образовавшейся при последовательном линейном сплавлении отдельных участков материала лазером с наложением перекрестного направления предыдущего слоя (рис. 2, *а* и 3, *а*). В плоскости шлифа, параллельной направлению синтеза (*XZ*), видны характерные для процесса СЛС ванны расплава, возникающие при плавлении и последующей быстрой кристаллизации локальных участков материала в плоскости слоя и вглубь объема с перекрытием предыдущих слоев (рис. 2, *б*). При более детальном рассмотрении закристаллизовавшейся ванны расплава видна ее столбчатая ячеистая мелкодисперсная субструктура, ориентированная в направлении теплоотвода (рис. 3, *б*).

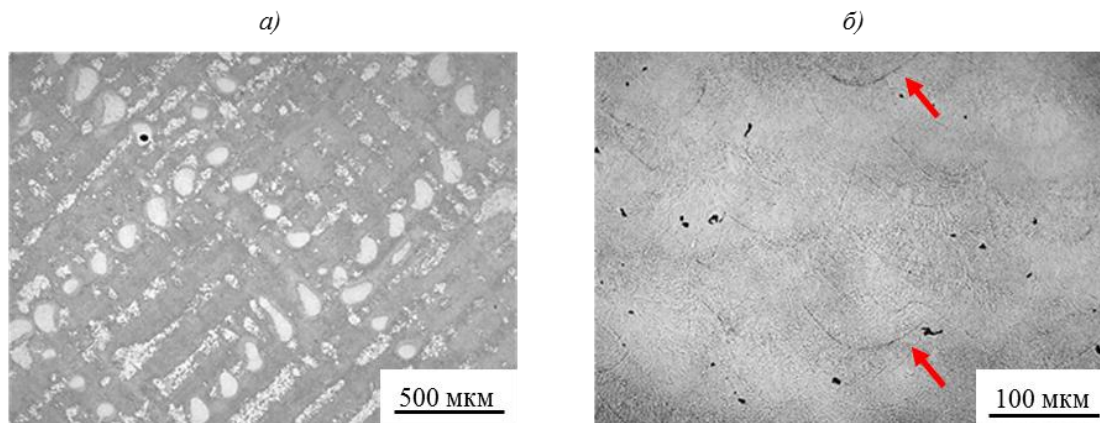


Рис. 2. Микроструктура исследуемой стали в плоскостях *XY* (*а*) и *XZ* (*б*), полученная с помощью оптической микроскопии

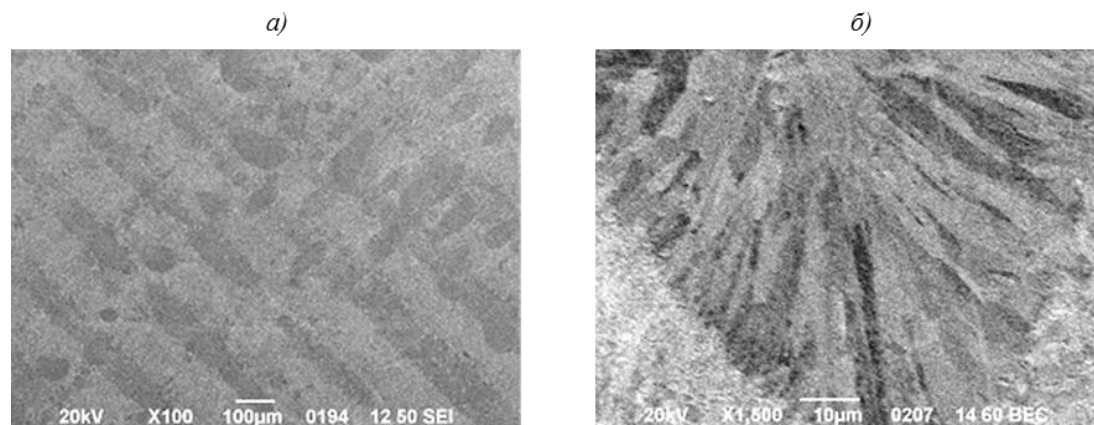


Рис. 3. Микроструктура исследуемой стали в плоскостях *XY* (*а*) и *XZ* (*б*), полученная с помощью РЭМ

В целом микроструктура исследуемой стали в исходном синтезированном состоянии является достаточно мелкодисперсной и неоднородной, с наличием областей ячеистой структуры, ориентированных в различных направлениях. При этом вследствие большой скорости кристаллизации в процессе СЛС, данная структура аккумулирует в себе значительные термические напряжения, что может сказаться на последующем ее изменении при проведении постобработки изделий, изготовленных из данного материала [8, 9].

Для придания исследуемому материалу стали необходимого комплекса свойств проведена упрочняющая термообработка, заключающаяся в отжиге материала при температуре не выше точки A_{c1} для снятия внутренних напряжений, закалки из (α - γ)-области для формирования пересыщенного твердого раствора и последующего мартенситного превращения, а также старения для распада твердого раствора и выделения дисперсных фаз [10].

В связи с особенностями формирования исходной структуры синтезированного материала стали, заключающимися в высокой степени дисперсности и неоднородности структурных элементов, отдельный интерес представляет определение оптимальной

температуры старения для формирования упрочняющих фаз заданного размера из пересыщенного твердого раствора и подавления дальнейшего его распада и коагуляции дисперсных выделений, способствующих падению прочности, а также сохранению высокого сопротивления коррозии [11, 12].

Поскольку температура старения должна быть выше максимальной рабочей температуры материала для предотвращения разупрочнения в процессе эксплуатации, проведены исследования ТО образцов при четырех температурах: 550, 570, 590 и 600°C. Результаты механических испытаний образцов при данных ТО в сравнении с исходным синтезированным состоянием показаны в табл. 2.

Таблица 2

**Изменение прочностных характеристик исследуемой стали системы Fe–Cr–Ni
(направление синтеза – ХУ) при увеличении температуры старения**

Температура старения, °C	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	ψ , %
В исходном состоянии	1120	980	19,5	70
550 (ТО1)	1480	1360	16,5	63
570 (ТО2)	1410	1170	19	65
590 (ТО3)	1360	1100	19,5	66
600 (ТО4)	1300	1030	20	67

Полученные данные демонстрируют, что наибольшее значение кратковременной прочности исследуемой стали достигается при температуре старения 550°C (ТО1), при температуре 570°C происходит разупрочнение стали: предел прочности снижается с 1480 МПа при старении при 550°C до 1410 МПа, предел текучести – с 1360 до 1170 МПа. Дальнейшее увеличение температуры старения приводит к большему разупрочнению материала. В связи с этим наиболее приемлемым режимом термообработки выбран процесс со стадией старения при температуре 550°C (ТО1).

Более детальное изучение микроструктуры синтезированных образцов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Исследованы образцы в исходном синтезированном состоянии, а также после ГИП и ТО в сравнении с литым материалом после идентичной термообработки. Изображения микроструктуры образца в исходном синтезированном состоянии представлены на рис. 4.

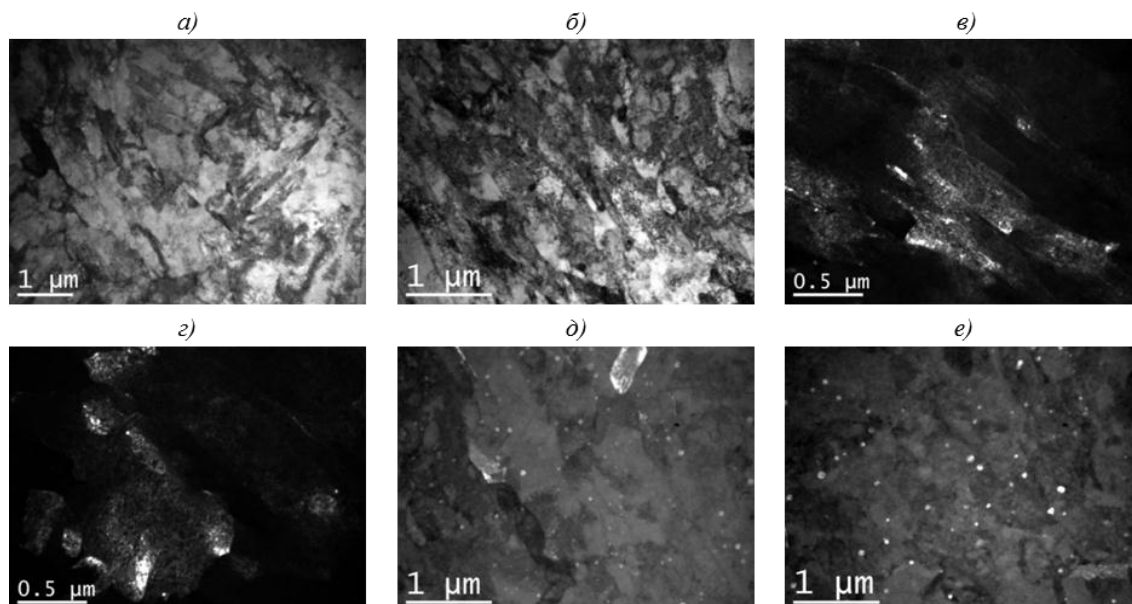


Рис. 4. Микроструктура образца стали в исходном синтезированном состоянии:

а, б – мелкодисперсная зеренная структура; в, з – темнопольные снимки в матричных рефлексах вытянутых (в) и сферических (з) зерен; д, е – темнопольные снимки сферических частиц в объеме зерен в фазовых рефлексах

Исходная структура образца после процесса СЛС достаточно неоднородна и представляет собой очень мелкие зерна, ориентированные в различных направлениях. На темнопольных снимках, полученных в матричных рефлексах, наблюдаются как вытянутые, так и равноосные зерна. Предположительно, вытянутые зерна образовались вследствие направленного теплового потока и движения фронта кристаллизации ванны расплава при быстром охлаждении материала при сплавлении [13]. Размер равноосных зерен не превышает 1 мкм, а размер вытянутых зерен в поперечном сечении составляет от 200 до 500 нм. По причине малого размера зерен (менее, чем размер селекторной диафрагмы (~1 мкм)) и условий влияния магнитного поля образца на электронный пучок, дифракционную картину от отдельных зерен получить не представляется возможным. На серии темнопольных снимков, где в пределах поля зрения матрица не находится в отражающем положении, видны частицы сферической формы – вероятно, выделения карбидов. Размер частиц в среднем не превышает 100 нм. Микроструктура образца после применения разработанного режима ГИП и термообработки представляет собой преимущественно вытянутые зерна (рис. 5).

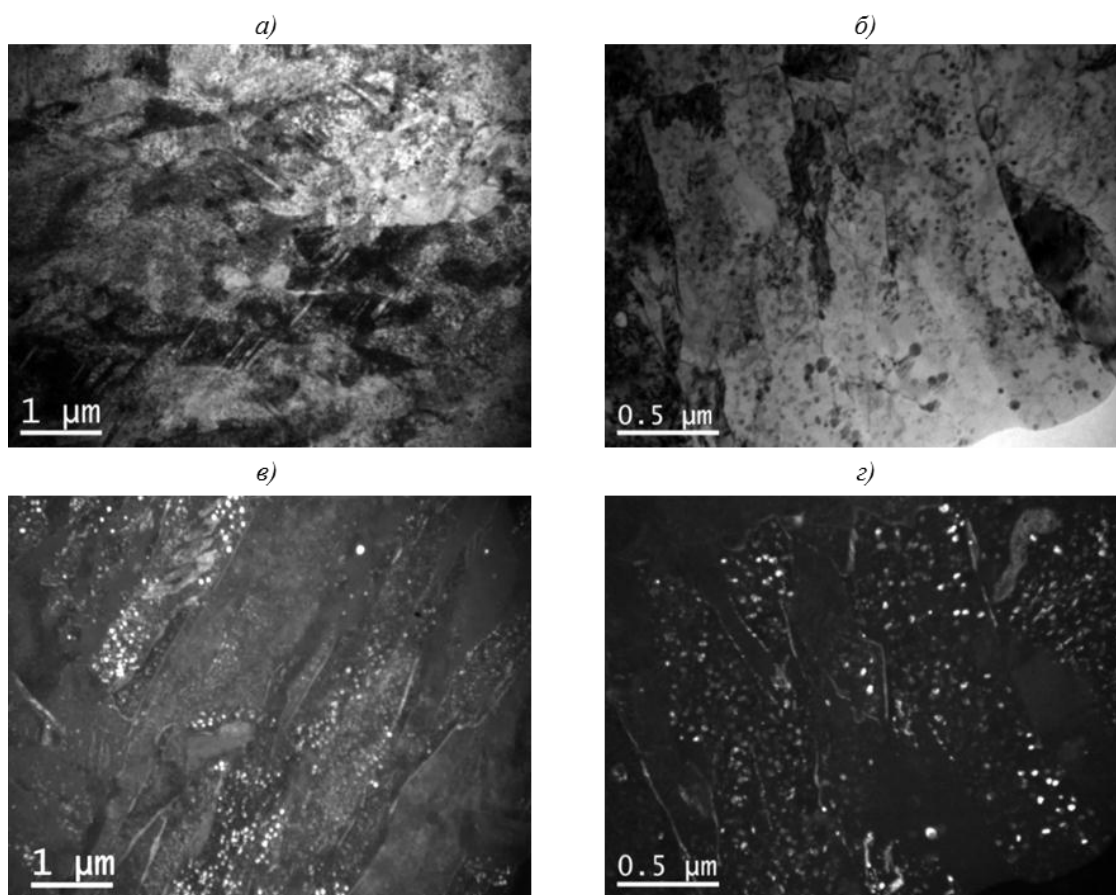


Рис. 5. Микроструктура синтезированного образца стали после ГИП и ТО:

а – зеренная структура и пластинчатые образования в объеме; *б* – вытянутые зерна; *в*, *г* – темнопольные снимки в рефлексах наноразмерных выделений (видны прослойки остаточного аустенита)

В объеме зерен встречаются пластинчатые образования, сформированные в результате мартенситного превращения. На темнопольных снимках, полученных в фазовых рефлексах, наблюдаются наноразмерные частицы выделений, равномерно распределенные в объеме зерна, образовавшиеся вследствие распада мартенсита при старении, и прослойки остаточного аустенита по границам зерен.

Для качественного сравнения микроструктуры после процесса СЛС также изучен литой образец стали после термообработки по разработанному режиму ТО1. Результаты исследований показаны на рис. 6. По всем обозначенным ранее параметрам, структура синтезированного образца после ГИП и термической обработки сопоставима со структурой литого образца после ТО. В нем также присутствуют преимущественно вытянутые зерна, в объеме которых также встречаются пластинчатые образования вследствие мартенситного превращения, наноразмерные частицы выделений, равномерно распределенные в объеме зерна, и прослойки остаточного аустенита по границам.

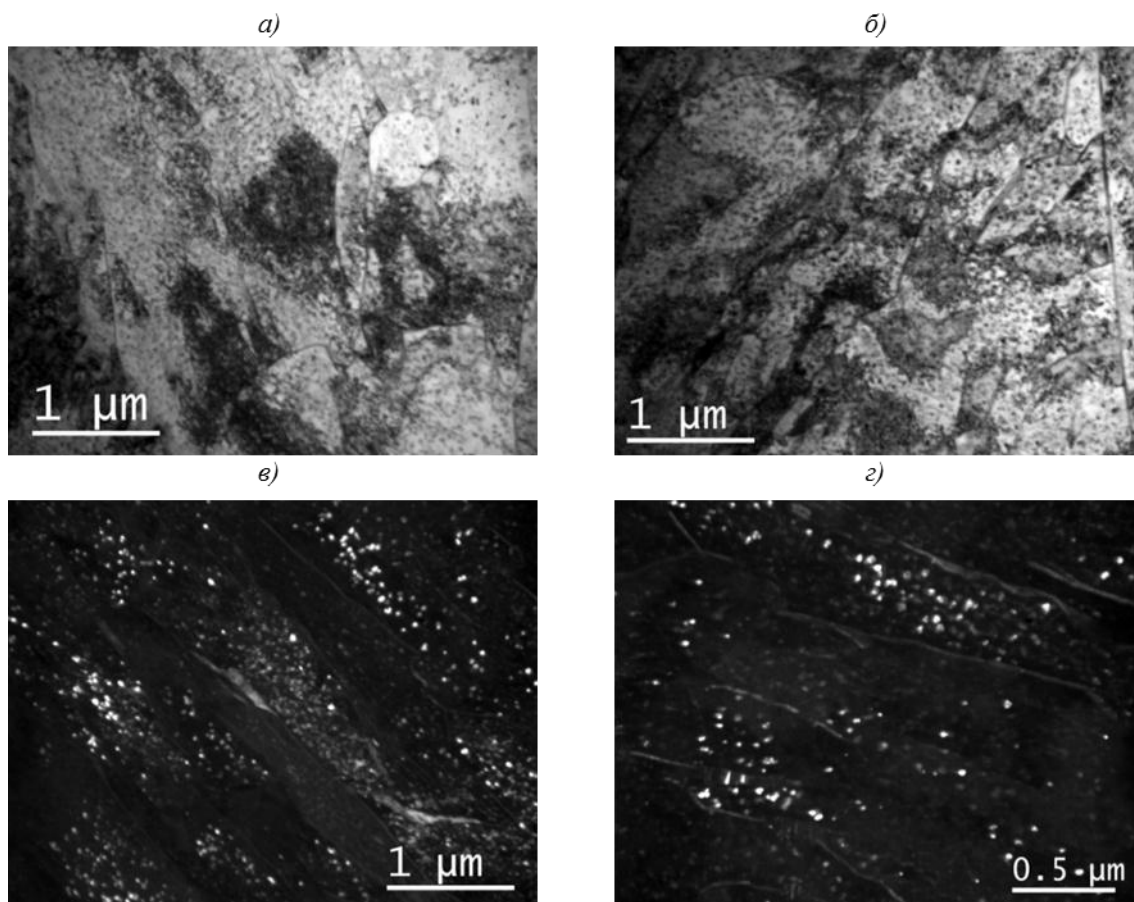


Рис. 6. Микроструктура литого образца стали после ТО1:

а, б – структура вытянутых зерен; в, г – темнопольные снимки в рефлексах наноразмерных выделений (видны прослойки остаточного аустенита)

Таким образом, результаты микроструктурных исследований образцов стали позволяют сделать следующие промежуточные выводы. Разработанный режим СЛС обеспечивает наличие остаточной пористости в синтезированном материале не более 0,28%, которая эффективно залечивается применением ГИП по разработанному режиму. Остаточная пористость после ГИП составляет не более 0,02%. Применение термообработки по разработанному режиму позволяет сформировать необходимую микроструктуру материала, добиться дисперсионного твердения данной стали для обеспечения требуемых механических характеристик, при этом исходная микроструктура после СЛС является очень мелкозернистой и неоднородной. Микроструктура синтезированного материала стали после ГИП и ТО очень схожа со структурой литого материала

после термообработки, что позволяет говорить о правильном подходе при выборе режимов изготовления и обработки, позволяющих получить материал, не уступающий литому аналогу.

Физико-механические характеристики материала, изготовленного СЛС, как в исходном синтезированном состоянии, так и после операций ГИП и термообработки, могут различаться в зависимости от направления синтеза [14]. Для определения степени анизотропии свойств исследуемой коррозионностойкой стали проведены исследования механических свойств, ударной вязкости материала, длительной прочности, а также различий в микроструктуре стали в двух направлениях – перпендикулярно и вдоль направления синтеза при комнатной и рабочей температурах. Результаты механических испытаний образцов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики кратковременной прочности стали системы Fe–Cr–Ni

Состояние	Температура испытания, °С	Направление синтеза	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	ψ , %
Исходное	20	XY	1120	980	19,5	70
		XZ	1130	1020	19,5	71
ГИП+ТО1	20	XY	1480	1360	16,5	63
		XZ	1480	1350	16	63
	500	XY	1010	910	19,5	69
		XZ	1010	910	18	65

Несмотря на то, что в образцах различных сплавов, синтезированных в разных направлениях выращивания, как правило, прослеживается некоторая анизотропия механических свойств [15], различия в значениях кратковременной прочности и предела текучести вертикальных и горизонтальных образцов исследуемой стали системы Fe–Cr–Ni находятся на границе статистического разброса измерений.

Применение ГИП для ликвидации возможной остаточной пористости и термообработки для придания комплекса механических свойств по разработанному режиму приводит к практически полному исчезновению анизотропии свойств материала в различных направлениях.

Аналогичная картина наблюдается также при испытаниях материала при рабочей температуре 500°С – каких-либо различий по пределу прочности, пределу текучести и относительным удлинению и сужению не выявлено. Таким образом, применение ГИП и термообработки для данной стали позволяет снять остаточные напряжения, возникающие в материале в процессе СЛС, а также гомогенизировать структуру материала, которая после термообработки приобретает равномерное строение по всему объему.

Одним из основных требований к исследуемой стали, наряду с высокими прочностными характеристиками, является хорошая коррозионная стойкость. Оценку данной характеристики проводили путем испытаний на общую коррозионную стойкость в камере солевого тумана, при этом данная сталь может эксплуатироваться без применения защитных покрытий [16]. Исследовали образцы сталей в исходном синтезированном состоянии, после ГИП и термообработки, а также модифицированной термообработки. Продолжительность экспозиции для испытаний на общую коррозию составила 3 мес.

Результаты испытаний на общую коррозионную стойкость стали показаны в табл. 4. Видно, что образцы как в исходном состоянии, так и после ТО показывают

удовлетворительную стойкость к солевой коррозии. Несмотря на достаточно малое время до появления первых продуктов коррозии на исходных образцах, общая масса образовавшихся продуктов коррозии мала и площадь их возникновения не превышает 5% от всей поверхности образцов. Применение термообработки позволило улучшить данные показатели и время появления первых продуктов коррозии на образцах увеличилось в 10 раз – до 50 сут.

Таблица 4

Результаты испытаний стали на общую коррозионную стойкость

Режим термообработки (ТО)	Время появления первых ПК*, сут	Удельное изменение массы образцов, г/м ²		Площадь поверхности образцов, занимаемая ПК, %	Наличие коррозионных поражений** – язв и питтингов диаметром до, мкм
		до удаления ПК	после удаления ПК		
Без ТО	3	+0,13	0	<5	100
	5	+0,13	0	<5	340
	1	0	0	<5	150
ТО1	38	+0,13	-0,13	<5	80
	50	0	-0,13	<5	110
	5	0	-0,13	<5	150
ТО5	1	+0,76	-2,67	35–40	565
	21	+0,51	-1,66	20–25	300
	1	+0,13	-0,64	20–25	370

* ПК – продукты коррозии.

**Ввиду того, что коррозионные поражения имели неправильную форму, за диаметр принималась их максимальная длина.

Для более детального понимания влияния структурно-фазового состояния стали на коррозионную стойкость применена модифицированная термообработка ТО5, заключающаяся в пропуске стадии отжига и применении двойной закалки с пониженной температуры. В результате образцы после ТО5 показали более низкую коррозионную стойкость по сравнению с образцами по разработанному оптимальному режиму ТО1.

Коррозионная стойкость данной стали достигается благодаря наличию в твердом растворе хрома, который на поверхности образца взаимодействует с кислородом, образуя защитную пленку. При этом закалку данной стали проводят с высоких температур для полного растворения возможно образовавшихся карбидов хрома и других элементов, которые негативно влияют на коррозионную стойкость стали, вызывая обеднение хромом твердого раствора. Данные карбиды могут образоваться при проведении процесса ГИП. В случае термообработки по ТО5, скорее всего, температура закалки была недостаточной для растворения карбидных фаз, что привело к ухудшению стойкости к коррозии. При этом в образцах в исходном синтезированном состоянии карбиды не образуются в связи с высокими скоростями охлаждения при СЛС, что обеспечило приемлемую коррозионную стойкость.

Общий вид исследованных образцов показан на рис. 7. Площадь коррозионных повреждений образцов после ТО5 составляет от 20 до 40% и диаметр язвенных и питтинговых повреждений составляет до 565 мкм. Образцы после оптимальной ТО показывают лучший результат.

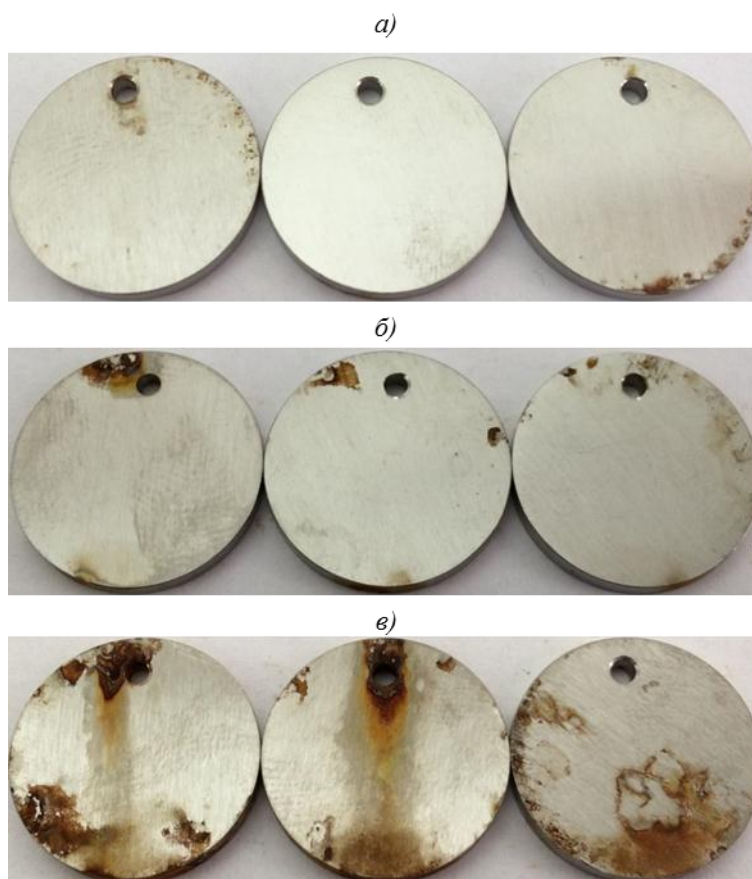


Рис. 7. Внешний вид образцов стали системы Fe–Cr–Ni после 3 мес экспозиции в камере солевого тумана на общую коррозионную стойкость:

а – исходное состояние без ТО; *б* – состояние ТО1; *в* – состояние ТО5

Заключения

Основываясь на полученных результатах механических испытаний синтезированных в различных направлениях образцов из коррозионностойкой стали системы Fe–Cr–Ni, можно сделать следующие основные выводы. При СЛС различных сплавов в структуре материала вследствие направленного теплового потока от ванны расплава возникает ориентированная столбчатая ячеистая структура, состоящая преимущественно из вытянутых достаточно мелких зерен, кристаллизующихся с высокой скоростью. В результате из-за наличия термических напряжений и направленной структуры в материале возникает анизотропия свойств – в первую очередь прочностных механических характеристик, что необходимо учитывать при использовании данных материалов для ответственных деталей техники.

В зависимости от класса сталей в них также возможно проявление анизотропии механических свойств, которая тем не менее зависит от их характерной микроструктуры, формирующейся при охлаждении расплава. Показано, что в сталях мартенситного класса, вследствие протекания мартенситного превращения даже при очень высоких скоростях охлаждения, присущих процессу СЛС, направленная столбчатая структура может быть раздроблена структурными преобразованиями на более мелкие зерна и кристаллиты, при этом ячеистая структура как таковая сохраняется. Вызывая, вероятно, еще большие термические напряжения, сама микроструктура при этом становится более равноосной.

В результате различие в значениях предела прочности исследуемой стали мартенситного класса в исходном синтезированном состоянии в вертикальном и горизонтальном направлении оказывается не более 10 МПа, а предела текучести – не более

40 МПа. Применение ГИП, помимо залечивания остаточной пористости, позволяет также снять возникшие внутри материала термические напряжения, а последующая упрочняющая термообработка, состоящая также из отжига и старения, приводит к выравниванию микроструктуры. В результате, как показали механические испытания, анизотропия свойств данной стали в исходном синтезированном состоянии после ГИП и ТО полностью нивелируется. Это позволяет использовать данный материал в ответственных деталях креплений и кронштейнов, не принимая во внимание ориентацию детали в пространстве в процессе СЛС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // Металлы Евразии. 2017. №1. С. 2–6.
2. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. №2 (11). С. 52–55.
3. Громов В.И., Вознесенская Н.М., Покровская Н.Г., Тонышева О.А. Высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали ФГУП «ВИАМ» для изделий авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 159–174. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-159-174.
4. Вознесенская Н.М., Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Шалькевич А.Б. Высокопрочные коррозионностойкие стали аустенитно-мартенситного класса // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. №7. С. 34–37.
5. Маркова Е.С., Покровская Н.Г., Шалькевич А.Б., Громов В.И. Мартенситостареющие стали – новые перспективные материалы для валов ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 81–84.
6. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
7. Li R., Shi Y., Wang Z. et al. Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting // Applied Surface Science. 2010. Vol. 256. No. 13. P. 4350–4356.
8. Li R., Liu J., Shi Y. et al. 316L Stainless Steel with Gradient Porosity Fabricated by Selective Laser Melting // Journal of Materials Engineering and Performance. 2009. Vol. 19. No. 5. P. 667–671.
9. Kempen K., Yasa E., Thijs L. et al. Microstructure and mechanical properties of Selective Laser Melted 18Ni-300 steel // Physics Procedia. 2011. Vol. 12. P. 255–263.
10. Тонышева О.А., Вознесенская Н.М., Шестаков И.И., Елисеев Э.А. Влияние режимов высокотемпературной термомеханической обработки на структуру и свойства высокопрочной коррозионностойкой стали аустенито-мартенситного класса 17X13H4K6CAM3ч // Авиационные материалы и технологии. 2017. №1 (46). С. 11–16. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-11-16.
11. Каблов Е.Н., Кривоногов Г.С. Легирование и фазовая нестабильность высокопрочных коррозионностойких сталей // Металлы. 2002. №2. С. 65–73.
12. Тонышева О.А., Вознесенская Н.М. Перспективные высокопрочные коррозионностойкие стали, легированные азотом (сравнительный анализ) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №3. С. 27–32. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-27-32.
13. Rafi H.K., Starr T.L., Stucker B.E. A comparison of the tensile, fatigue, and fracture behavior of Ti-6Al-4V and 15-5 PH stainless steel parts made by selective laser melting // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2013. Vol. 69. No. 5–8. P. 1299–1309.
14. Guan K., Wang Z., Gao M. et al. Effects of processing parameters on tensile properties of selective laser melted 304 stainless steel // Materials and Design. 2013. Vol. 50. P. 581–586.
15. Karpov D., Em V.T., Mazalov P.B., Sulyanova E.A. Characterization of residual stresses by neutron diffraction at the research reactor IR-8 of NRC «Kurchatov Institute» // Journal of Physics: Conference Series. 2018. DOI:10.1088/1742-6596/1109/1/012046.
16. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // Сталь. 2016. №6. С. 70–81.

УДК 669.017.165

*Е.В. Колядов¹, Е.М. Висик¹, В.В. Герасимов¹, Э.Г. Аргинбаева¹***ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СПЛАВОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-14-26

Представлены сравнительные исследования влияния тепловых условий процесса направленной кристаллизации на установках двух типов: с жидкометаллическим охлаждением (установка УВНК-9А) – процесс LMC (Liquid Metal Cooling) и с радиационным охлаждением (установка фирмы ALD) – процесс HRS (High Rate of Solidification), на параметры литой структуры сплава ВКНА-4УМОНО. Проведены сравнительный количественный анализ микроструктуры, характеристик прочности при кратковременных испытаниях на растяжение отливок из сплава ВКНА-4УМОНО с кристаллографической ориентацией КГО [111], полученных на установках двух типов, и анализ изломов образцов сплава ВКНА-4У с монокристаллической структурой после кратковременных испытаний на растяжение. Показано влияние градиента температуры на фронте роста на структуру и механические свойства сплава ВКНА-4У с КГО [111] и нового сплава для монокристаллического литья ВИН4 с КГО [001]. Представлены основные характеристики плавно-заливочных установок для литья интерметаллидных сплавов методом направленной кристаллизации с жидкометаллическим охлаждением.

Ключевые слова: интерметаллидные сплавы, направленная кристаллизация, установки для монокристаллического литья, температурный градиент.

*E.V. Kolyadov¹, E.M. Visik¹, V.V. Gerasimov¹, E.G. Arginbaeva¹***THE INFLUENCE OF DIRECTIONAL SOLIDIFICATION PARAMETERS
ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES
OF THE INTERMETALLIC ALLOYS**

Comparative studies of the influence of thermal conditions of the process of directional crystallization in plants of two types are presented: liquid metal cooling (UVKH-9A installation) – LMC process (Liquid Metal Cooling) and radiation cooling (ALD installation) – HRS process (High Rate of Solidification) on the parameters of the cast structure of the VKNA-4UMONO alloy. A comparative quantitative analysis of the microstructure, strength characteristics during short-term tensile tests of castings from VKNA-4UMONO alloy with crystallographic orientation of CGO [111], obtained on installations of two types, and analysis of fractures of VKNA-4U samples of single-crystal structure after short-term tests on stretching. The effect of temperature gradient at the growth front on the structure and mechanical properties of VKNA-4U alloy with KGO [111] and a new alloy for single-crystal casting VIN4 with CGO [001] is shown. The main characteristics of melting and casting plants for casting intermetallic alloys by the method of directional solidification with liquid metal cooling are presented.

Keywords: intermetallic alloys, directional solidification, single crystal casting equipment, temperature gradient.

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

Для создания перспективных образцов авиационной техники в Российской Федерации определены задачи увеличения тяги – на 20%, экономичности снижения массы – до 30%, удельного расхода топлива. Решение поставленных задач непосредственно связано с использованием новых конструкционных материалов с улучшенными служебными характеристиками и высокоэффективных технологий их переработки, а реализация основана на отечественных разработках [1].

Многокомпонентные литейные жаропрочные сплавы на основе интерметаллида Ni_3Al типа ВКНА (ВКНА-1В, ВКНА-4У, ВКНА-25) с ГЦК-структурой ($\gamma' + \gamma$), где γ' – фаза на основе Ni_3Al . При этом объемная доля γ' -фазы достигает 85%, что обеспечивает сопротивление высокотемпературному окислению.

Сплавы типа ВКНА, легированные Al в количестве 8–9% (по массе), отличаются пониженной плотностью (по сравнению с никелевыми сплавами типа ЖС), стабильностью структурно-фазовых характеристик, что обеспечивает сопротивление ползучести и работоспособность при температурах до 1200°C (длительно) и до 1250°C (кратковременно) в агрессивных окислительных средах. Кроме того, сплавы этого типа не имеют в своем составе остродефицитных элементов и характеризуются низкой стоимостью. Экономнолегированные сплавы серии ВКНА применяются без термической обработки в отличие от жаропрочных никелевых дисперсноупрочненных сплавов. Для этих сплавов используют лишь кратковременный отжиг для снятия поверхностных литейных напряжений и напряжений после механической обработки [2–7].

Ранее изучены особенности дендритной ликвации в монокристаллах типа ВКНА, определены коэффициенты ликвации легирующих элементов сплавов, изучено влияние скорости охлаждения на коэффициенты ликвации легирующих элементов, а также некоторые отличия в характере жаропрочных и интерметаллидных сплавов [2–4, 8–13].

Сплавы семейства ВКНА с монокристаллической структурой с аксиальной кристаллографической ориентацией (КГО) [111] обладают оптимальным уровнем свойств. Как было установлено исследованиями, при получении монокристаллической структуры с (КГО) [111] реализуется повышенное сопротивление температурной усталости и высокая жаропрочность. Для литья неохлаждаемых лопаток из интерметаллидных сплавов типа ВКНА выбрано именно это кристаллографическое направление. Интерметаллидные жаропрочные сплавы семейства ВКНА используются для отливки деталей с монокристаллической структурой с КГО $\langle 111 \rangle$.

Однако из-за повышенного модуля упругости монокристаллов с такой ориентацией применение указанных интерметаллидных сплавов для литья охлаждаемых монокристаллических лопаток ограничено из-за опасности возникновения повышенных термических напряжений, величина которых пропорциональна модулю упругости [2–4, 7]. Поэтому во ФГУП «ВИАМ» разработан ряд жаропрочных монокристаллических интерметаллидных сплавов, предназначенных для изготовления монокристаллических турбинных лопаток и других деталей с КГО $\langle 001 \rangle$ (сплав ВИН3 – с плотностью 8,25 г/см³, сплав ВИН4 – с плотностью 8,13 г/см³) [3]. Проведены опытно-технологические работы по освоению нового жаропрочного интерметаллидного сплава ВИН3, обеспечивающего (по сравнению с применяемым сплавом ЖС6У) увеличение ресурса лопаток в 4 раза и повышение рабочей температуры сопловых лопаток турбины на 150°C.

Успешной разработке технологии литья этих сплавов способствует то, что отливки из интерметаллидных сплавов типа ВКНА получают на том же оборудовании, что и жаропрочные никелевые сплавы, однако при освоении их в производстве требуются дополнительные исследования технологических режимов литья с целью повышения выхода годного по макроструктуре сплава.

В отечественном промышленном производстве для литья методом направленной кристаллизации (НК) заготовок (лопаток, створок и др.) из жаропрочных сплавов используются установки типа УВНК, разработанные во ФГУП «ВИАМ», – вакуумные плавильно-заливочные установки с жидкометаллическим охлаждением кристаллизующей отливки с различными значениями температурного градиента G и различным размером рабочего пространства печи подогрева формы (ППФ) [13–18]:

- вакуумные плавильные установки типа УВНК-9А промышленного назначения, которыми оснащены все авиадвигателестроительные предприятия, – для получения литых рабочих и сопловых лопаток из жаропрочных сплавов длиной до 300 мм с температурным градиентом $G=60\text{--}80^\circ\text{C}/\text{см}$ (рис. 1, а);

- установки типа УВНК-15 (УВНК-14) – для литья рабочих и сопловых лопаток из жаропрочных сплавов длиной до 600 мм с температурным градиентом $G=50\text{--}60^\circ\text{C}/\text{см}$ (рис. 1, б);

- установки типа УВНК-10 – для получения методом НК крупногабаритных лопаток, створок и проставок реактивного сопла, дисковых заготовок длиной до 800 мм с температурным градиентом $G=50\text{--}60^\circ\text{C}/\text{см}$ (рис. 1, в).



Рис. 1. Вакуумные плавильные установки УВНК-9А (а), УВНК-15 (б) и УВНК-10 (в)

Установки типа УВНК имеют автоматизированную систему управления процессом, что позволяет повысить надежность их работы и производительность процесса за счет сокращения времени на технологическую подготовку, а также обеспечить воспроизводство процесса и повысить выход годного при литье сплава.

На промышленных установках типа УВНК-9А с жидкометаллическим охладителем (Al) процесс НК отливок лопаток ГТД осуществляется перемещением керамической формы с расплавом жаропрочного сплава из зоны нагрева в зону охлаждения: жидкометаллический охладитель – расплав алюминия (метод литья LMC – Liquid Metal Cooling), который обеспечивает более высокие скорости охлаждения кристаллизующей отливки (в 39 раз превышающие скорость охлаждения при радиационном охлаждении по методу Бриджмена (метод литья HRS – High Rate Solidification), получившему применение за рубежом) [14–20].

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.5. «Направленная кристаллизация (с переменным управляемым градиентом) высокотемпературных жаропрочных сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Для оценки влияния тепловых параметров процесса направленной кристаллизации на параметры литой структуры интерметаллидного сплава ВКНА-4У исследовали заготовки образцов $\varnothing 16$ мм, полученные двумя методами направленной кристаллизации:

- с жидкометаллическим охлаждением (установка УВНК-9А) – метод LMC (Liquid Metal Cooling);
- с радиационным охлаждением (установка фирмы ALD) – метод HRS (High Rate Solidification).

Сравнительное исследование структурно-фазового состояния сплава образцов из интерметаллидных жаропрочных сплавов проводили методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе JSM-840.

Фрактографический анализ образцов из сплава ВКНА-4У (монокристалл) после кратковременных испытаний на однократное растяжение проводили на микроскопе JSM-840.

Определение междендритного расстояния, объемной доли литейных пор и неравновесной эвтектики $\gamma+\gamma'$ в образцах, изготовленных из отливок, полученных по разным методам литья, проводили методом оптической количественной металлографии на протравленных шлифах с помощью стереомикроскопа фирмы Leica.

Результаты и обсуждение

Исследование сплава ВКНА-4У с КГО <111>

Основными характеристиками процесса НК расплава являются скорость кристаллизации (R) и осевой термический градиент на линии ликвидус (G_L). Известно, что принципиальное отличие получения отливок на этих установках заключается в том, что на установке УВНК-9А литейный сплав, залитый в оболочковую форму, подвешенную на специальной подвеске, кристаллизуется при перемещении формы из ППФ в кристаллизатор – расплав алюминия, а на установке ALD форма, установленная на медном водоохлаждаемом столике, в процессе кристаллизации опускается, вытягивая форму из ППФ. В результате в установке УВНК-9А (LMC) за счет конвективного отбора теплоты от кристаллизующегося сплава температурный градиент на линии изоликвидус составляет $G=60-80^\circ\text{C}/\text{см}$, а в установке ALD (HRS) – $G=20-40^\circ\text{C}/\text{см}$ (рис. 2). На обеих установках для НК осуществлено литье заготовок образцов из сплава ВКНА-4У с КГО <111> при одинаковых параметрах НК (температуры нагревателей и расплава, скорость погружения формы, продолжительность выдержки).

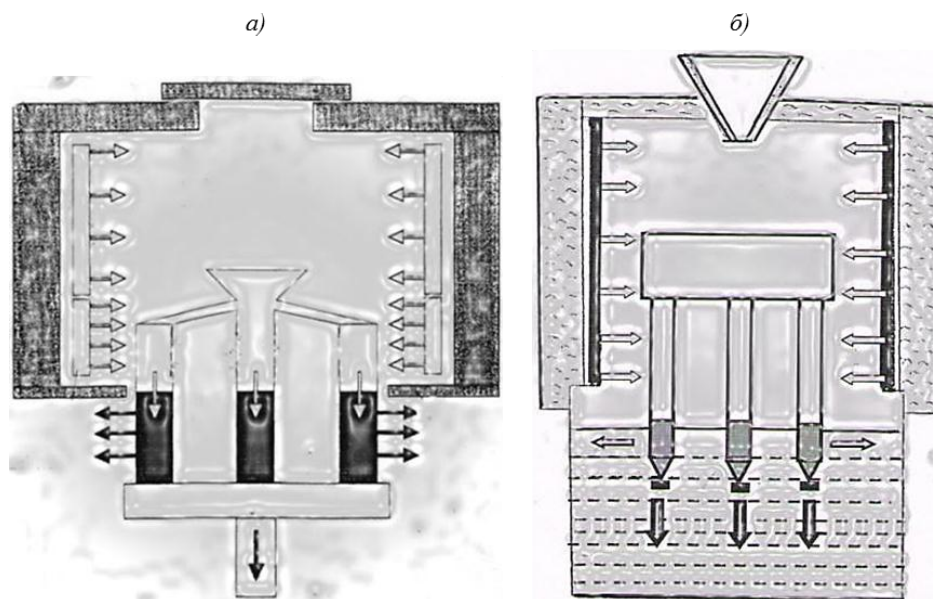


Рис. 2. Схемы направленной кристаллизации по методу HRS с радиационным охлаждением (а) и по методу LMC с жидкометаллическим охлаждением (б)

На полученных отливках после травления для выявления структуры проведены сравнительные исследования микроструктуры сплава ВКНА-4У с помощью оптической и растровой электронной микроскопии.

На поперечных шлифах цилиндрических заготовок, полученных с обеих установок, видно, что структура сплава содержит ориентированные дендриты в направлении $\langle 111 \rangle$ (рис. 3). Микроструктура литых образцов из сплава ВКНА-4У с КГО $\langle 111 \rangle$, полученных по двум схемам НК, является характерной для монокристаллической структуры и представляет собой дендритно-ячеистую структуру: в междендритных участках наряду с более крупными частицами γ' -фазы неправильной формы и разного размера расположены глобулы эвтектической ($\gamma' + \beta$)-фазы вследствие микроликвации легирующих элементов в процессе НК исследуемого сплава. Частицы интерметаллидной γ' -фазы окружены тонкими прослойками γ -твердого раствора, они более мелкие в сплаве ВКНА-4У с КГО $\langle 111 \rangle$, полученном на установке УВНК-9А. Проведенные исследования не выявили качественных различий в структуре сплава.

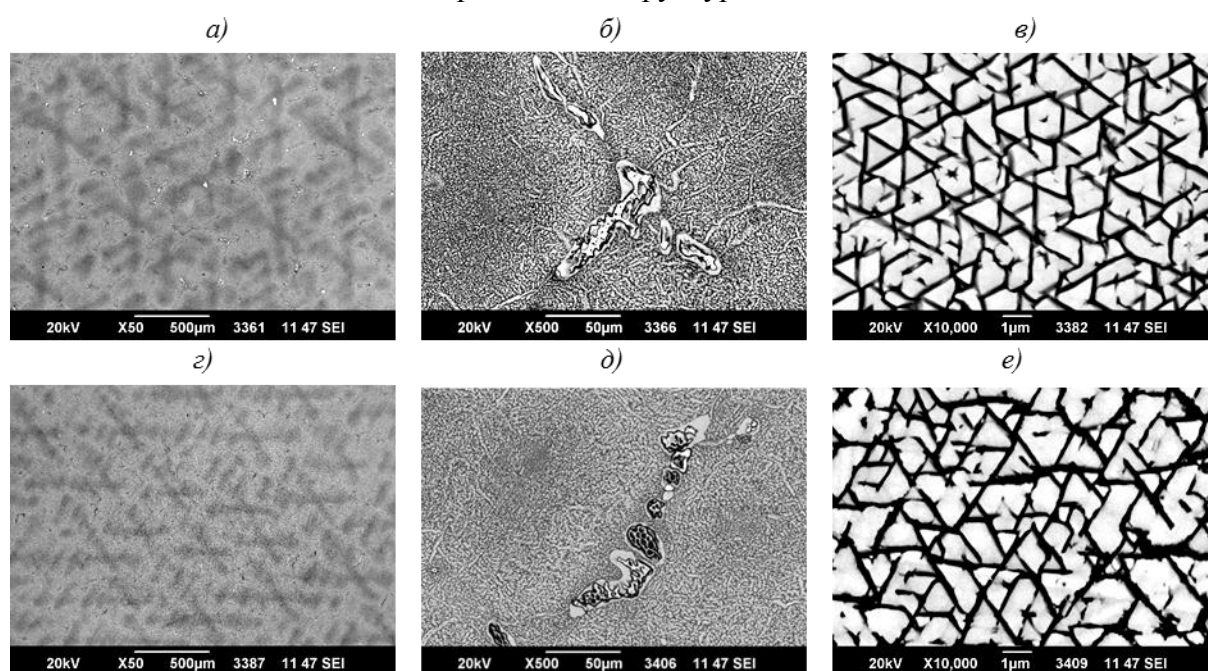


Рис. 3. Микроструктура литого образца из сплава ВКНА-4У с КГО $\langle 111 \rangle$, полученного на установках УВНК (а-в) и ALD (z-е):

а, z – дендритная структура; б, д – эвтектическая ($\gamma' + \beta$)-фаза; в, е – морфология γ' -фазы в осях дендритов

Количественный микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) образцов из сплава ВКНА-4У, полученных на обеих установках, также не выявил существенной разницы в их элементном составе и ликвационных характеристиках. Проведенный количественный анализ с помощью стереомикроскопа фирмы Leica междендритного расстояния между осями I (λ_I) и II порядка (λ_{II}) на травленных шлифах показал, что структура литых заготовок из сплава ВКНА-4У, полученных на установке УВНК-9А, более дисперсна, чем для заготовок, полученных на установке ALD. Причем эта разница более выражена в верхнем сечении, что связано со значительным уменьшением температурного градиента G_z из-за снижения эффективности теплоотвода тепла при нарастании закристаллизовавшейся части отливки на установке ALD (рис. 4). В результате снижения значений G_z увеличивается высота твердожидкой зоны расплава и повышается объемная доля микропор.

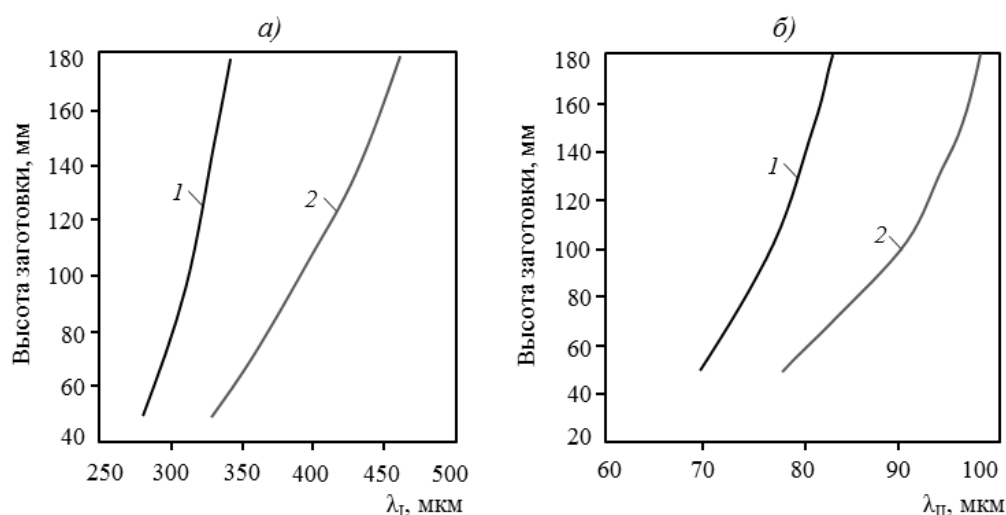


Рис. 4. Изменение междендритного расстояния между осями I ($a - \lambda_I$) и II порядка ($b - \lambda_{II}$) по высоте цилиндрических заготовок из сплава ВКНА-4У, полученных на установках УВНК-9А (1) и ALD (2)

Исследование микропористости выявило значительное превышение объемной доли микропор в образцах, полученных на установке ALD, в верхней части – до 0,63%, в то время как в образцах, полученных в печи УВНК-9А, – 0,22%, т. е. разница составила 2,5 раза (табл. 1).

Таблица 1

**Объемная доля пор в образцах из сплава ВКНА-4У
(количество обработанных наихудших полей $N=50$ шт.)**

Установка для получения образцов	Объемная доля пор, % (разброс на N полях при $\times 200$)	Среднее количество пор (разброс) на поле зрения, шт./мм ²	Максимальная площадь поры $D_{Si \max}$, мкм ²	Максимальный размер пор $D_{i \max}$, мкм	
				в длину	в ширину
УВНК	0,22 (0,09–0,65)	22 (7–46)	1635,60	93,03	66,54
ALD	0,63 (0,19–1,78)	32 (13–62)	2569,53	144,21	81,29

Для оценки влияния дисперсности дендритной структуры на механические свойства сплава ВКНА-4У провели исследования кратковременной прочности в интервале температур 20–1000°C при растяжении образцов в термически обработанном состоянии. Образцы изготовлены из нижней и верхней частей литых цилиндрических заготовок.

Анализ результатов испытаний образцов из интерметаллидного сплава ВКНА-4У на кратковременную прочность при растяжении показывает, что с повышением температуры испытания значения прочности снижаются в соответствии с данными паспорта на материал (рис. 5). Однако сравнительные испытания при температурах 20 и 900°C на образцах, полученных на обеих установках, показали, что образцы, вырезанные из верхней части литых заготовок, полученных на установке фирмы ALD, имеют значение предела прочности σ_b ниже средних паспортных значений. Это может являться следствием укрупнения дендритной структуры отливок сплава и их повышенной микропористости.

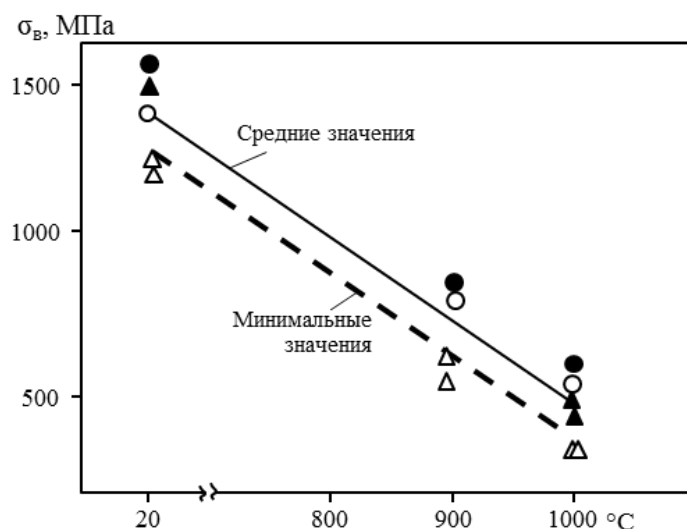


Рис. 5. Результаты кратковременных испытаний монокристаллических образцов из интерметаллического сплава ВКНА-4У (КГО [111]):

● – низ заготовки, ○ – верх заготовки (установка УВНК-9А); ▲ – низ заготовки, △ – верх заготовки (установка ALD)

Фрактографический анализ изломов испытанных и разрушенных образцов из сплава ВКНА-4У с монокристаллической структурой показал, что в начальных зонах разрушения всех образцов наблюдались литейные дефекты типа усадочной рыхлоты (рис. 6). Очаги разрушения связаны с местом расположения рыхлоты. Однако отмечено, что наиболее значительная рыхлота наблюдается в образцах, полученных на установке ALD, где отмечено большое скопление дефектов в центральной области образца, что в итоге способствует разрушению и понижению кратковременных свойств сплава до минимальных значений. На образцах, полученных на установке фирмы ALD, начальная зона разрушения расположена в центре излома; в зоне развития обнаружены участки усадочной рыхлоты (рис. 7). Участки усадочной рыхлоты наблюдались по всему сколу на фоне малопластичного мелкоямочного строения, характерного для однократного разрушения.

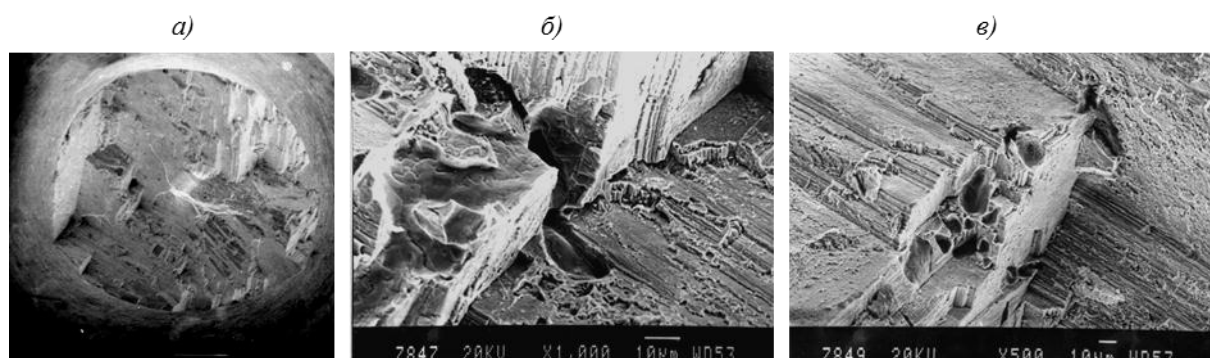


Рис. 6. Строение излома образца после испытаний при температуре 20°C, полученного на установке УВНК-9А:

а – общий вид, $\times 14$; б – в очаге; в – в зоне развития

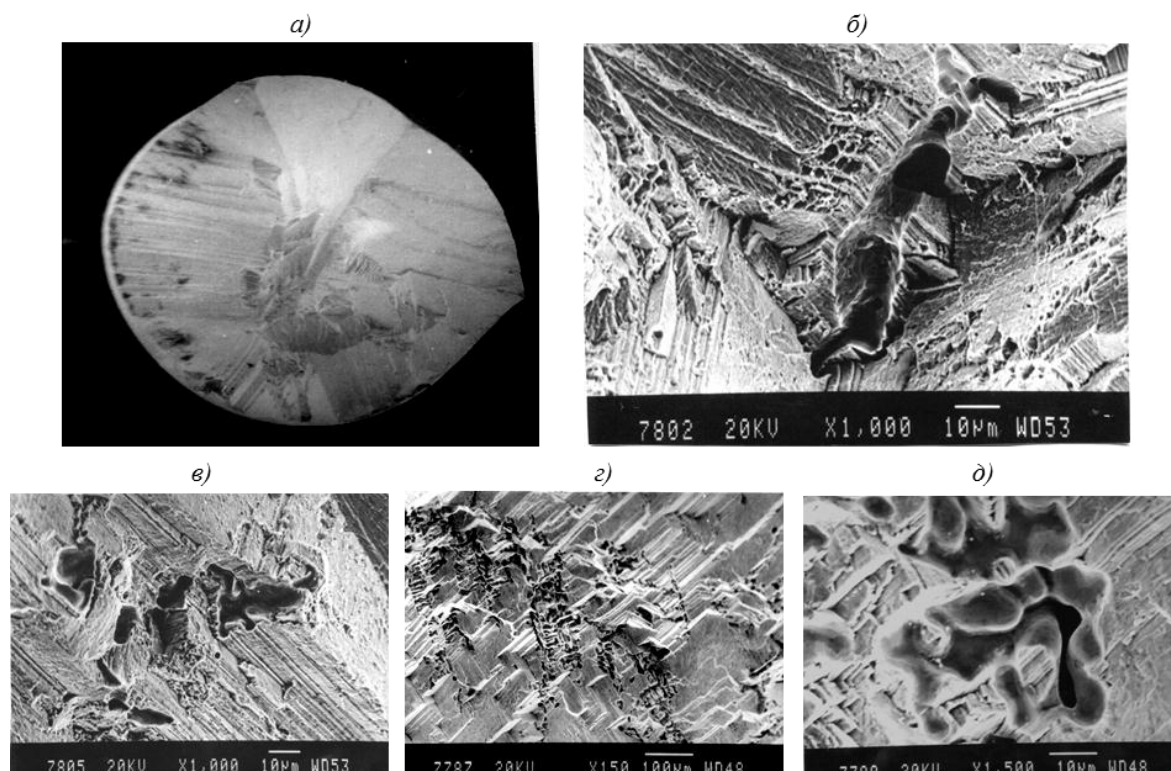


Рис. 7. Строение излома образца после испытаний при температуре 20°C, полученного на установке ALD:

a – общий вид, $\times 14$; *б* – вблизи очага; *в* – в зоне развития; *г*, *д* – участки с усадочной рыхлостью в начальной зоне разрушения

Количественный микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) элементного состава сплава ВКНА-4У и ликвационных характеристик материала образцов на аппарате «Суперпроб-733» и микроанализаторе Inca Energy, после литья и термической обработки не выявил существенных различий в ликвационных характеристиках основных легирующих элементов сплава (табл. 2).

Таблица 2

Коэффициенты ликвации (K_L) в литом и термообработанном состоянии сплава ВКНА-4У с монокристаллической структурой

Установка для получения образцов	Состояние сплава	$K_L = C_d / C_{м.д.}^*$ для элемента				
		Al	Cr	Co	Mo	W
ALD	Литой	0,9	0,9	1,2	0,7	2,4
	Термообработанный	0,9	1,0	1,2	0,8	1,9
УВНК	Литой	0,9	0,9	1,2	0,7	2,1
	Термообработанный	1,0	0,9	1,0	0,8	1,9

* C_d , $C_{м.д.}$ – концентрация элемента в дендрите и междендритных участках.

Исследование сплава ВИН4 с КГО <001>

Исследовано влияние температурного градиента G на микроструктурные характеристики сплава ВИН4 с КГО <001>. На установках УВНК-9А (охлаждение в Al) с $G=60-80^\circ\text{C}/\text{см}$ и УВНС-6 (охлаждение в Sn) с $G=150^\circ\text{C}/\text{см}$ отлиты образцы из сплава ВИН4 [18, 19]. Микроструктура сплава, полученного методом НК с этими температурными градиентами, представляет собой γ' - и γ -фазы, кроме того, в межосном пространстве расположены γ' -фаза и легированная β -фаза ($\text{NiAl}_{\text{лег}}$) (рис. 8).

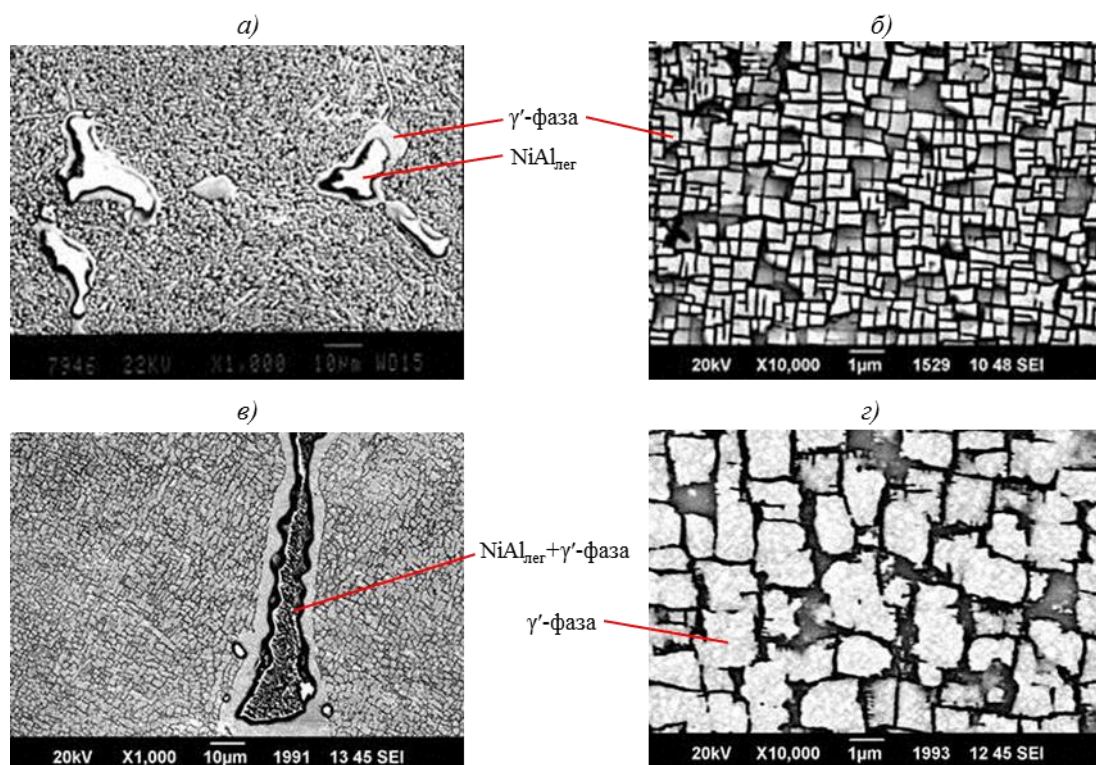


Рис. 8. Микроструктура монокристаллов сплава ВИН4, отлитого с температурными градиентами кристаллизации $G=150^\circ\text{C}/\text{см}$ (а, б) и $G=60\text{--}80^\circ\text{C}/\text{см}$ (в, г)

Структура отливок отлична в осях дендритов: присущие КГО [001] кубоиды γ' -фазы меньше по размеру, границы четче в случае литья с $G=150^\circ\text{C}/\text{см}$.

Результаты испытаний на статическое растяжение образцов из сплава ВИН4, изготовленных с разными значениями температурного градиента, показаны на рис. 9 и 10. Монокристаллы, отлитые при температурном градиенте $G=150^\circ\text{C}/\text{см}$, имеют значения кратковременной прочности (σ_b) при температуре 20°C и длительной прочности (σ_t) при температурах 900 и 1100°C несколько выше, чем на образцах, полученных с $G=60\text{--}80^\circ\text{C}/\text{см}$, очевидно, благодаря более дисперсной структуре осей дендритов. Но значения σ_b и σ_t при температуре 1200°C почти одного порядка.

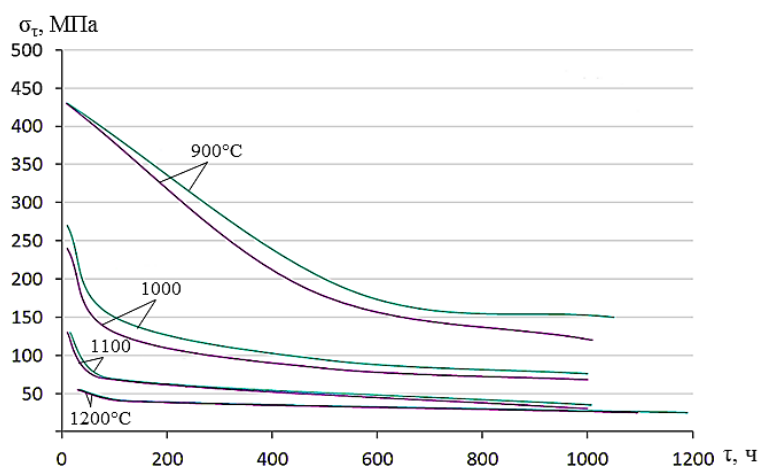


Рис. 9. Сравнительные результаты испытаний на длительную прочность интерметаллидного сплава ВИН4 с КГО [001] при температурах 900 , 1000 , 1100 , 1200°C и температурных градиентах $G=150^\circ\text{C}/\text{см}$ (—) и $G=60^\circ\text{C}/\text{см}$ (—)

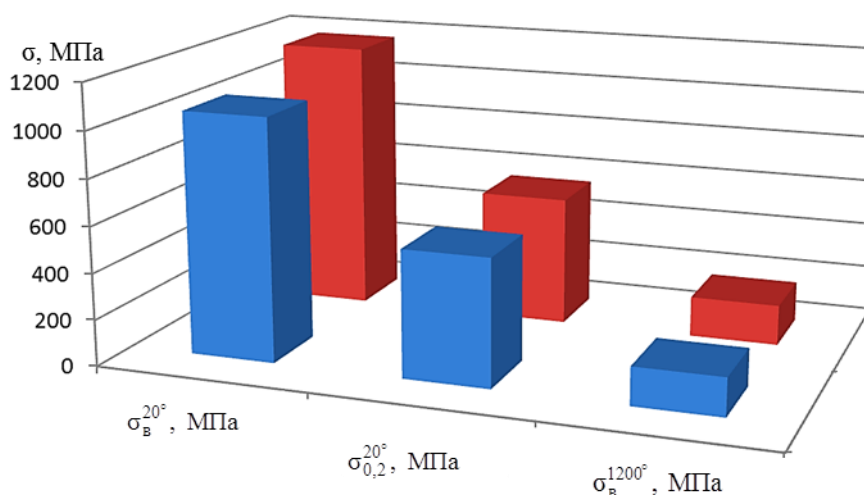


Рис. 10. Средние значения механических свойств интерметаллидного монокристаллического сплава после направленной кристаллизации с температурными градиентами кристаллизации $G=60\text{--}80^\circ\text{C}/\text{см}$ (■) и $G=150^\circ\text{C}/\text{см}$ (■)

Анализ результатов проведенных исследований позволяет утверждать, что для повышения качества макроструктуры отливок из интерметаллидных сплавов и их механических свойств необходимо повышение скорости охлаждения, т. е. параметра GR . Повышение значений G возможно при изменении температуры горячей и холодной зон и хорошем экранировании этих зон друг от друга. Однако повышение температуры горячей зоны ограничено работоспособностью керамической формы. Повышение скорости кристаллизации ограничено теплоотводом от кристаллизующейся отливки и ее размером. Поэтому роль тепловых экранов в процессе направленной кристаллизации трудно переоценить. Применение экранов позволяет обеспечить однонаправленный тепловой поток с максимальным осевым градиентом без боковых потерь тепла в окружающее пространство печи. Однако применение тепловых экранов сопряжено с рядом трудностей конструктивного характера. Так, при изменении геометрической формы, наличии полков, замков и других изменений поперечного сечения деталей трудно обеспечить плотное прилегание экранов к боковым поверхностям формы отливки, что приводит к изменениям соотношения продольного и поперечного градиентов температуры и изменениям в морфологии структурных составляющих сплавов, в частности морфологии осей дендритов первого порядка.

Во ФГУП «ВИАМ» для установок типа УВНК разработана конструкция теплоизоляционных экранов с автоматизированной системой управления, позволяющая отслеживать изменение геометрической формы отливки при направленной кристаллизации. Тепловые экраны позволяют значительно снизить градиент G_z и повысить градиент G_x при кристаллизации отливки сложной геометрической формы, что, в свою очередь, уменьшает кривизну фронта кристаллизации и снижает количество структурных дефектов («паразитные» зерна, блочность структуры, полосчатость и т. д.), а также позволяют управлять размером структурных составляющих сплава в образцах и отливках деталей, получаемых из жаропрочных сплавов. Дальнейшие исследования влияния условий процесса направленной кристаллизации с переменным управляемым температурным градиентом на фронте роста на особенности структуры жаропрочных и интерметаллидных сплавов открывают перспективы в улучшении качества, однородности структуры в монокристаллических деталях, в существенном повышении уровня их свойств [17–19].

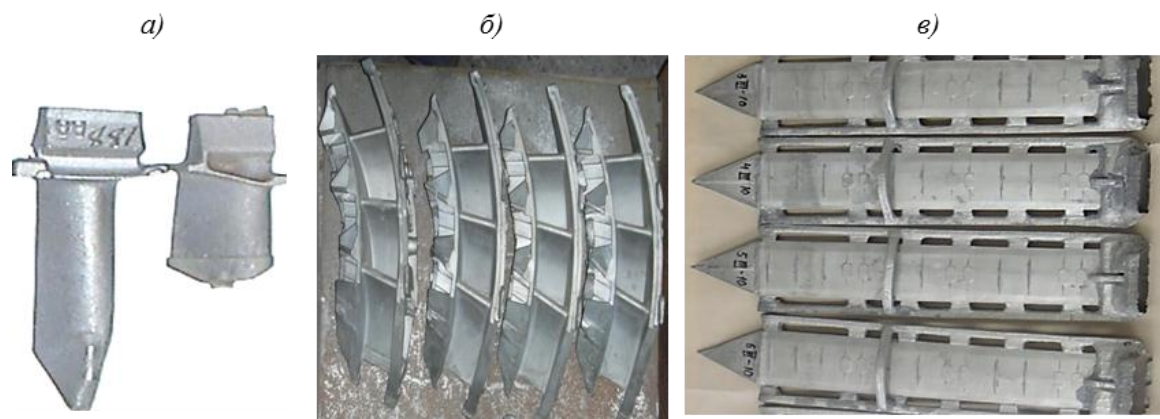


Рис. 11. Отливки деталей из интерметаллидных сплавов, полученные с монокристаллической структурой на установках типа УВНК

Для сплавов типа ВКНА получены следующие практические результаты:

- малогабаритные неохлаждаемые лопатки из сплава ВКНА-4У с монокристаллической структурой с КГО [111], отлитые на установке УВНК-9А в производственных условиях ФГУП «ВИАМ», успешно прошли испытания на двигателе ВСУ-10 ОМКБ (рис. 11, а);
- в условиях ФГУП «ВИАМ» отработаны технологические режимы литья на установке УВНК-14 секторов лопаток из трех штук из сплава ВКНА-4У с монокристаллической структурой КГО [111]. Получена опытная партия сопловых охлаждаемых лопаток I ступени, которые прошли длительные испытания в составе изделия турбины двигателя РД-33МК (рис. 11, б);
- отработаны технологические режимы литья протяженных (700 мм) заготовок детали «Проставка» реактивного сопла с управляемым вектором тяги из интерметаллидного сплава ВКНА-1В с КГО [111] на установке для литья УВНК-10 методом НК, осуществлена поставка опытной партии деталей на УМПО, где проводились испытания на испытательном стенде (рис. 11, в).

Заключения

Методами фрактографии, растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального анализов проведены исследования образцов из сплава ВКНА-4У <111>, полученные методом ЛМС (УВНК-9А) и методом HRS (ALD) в состоянии после литья, термообработки и после испытаний на кратковременную прочность. Установлено, что структура литых заготовок из сплава ВКНА-4У, полученных на установке УВНК-9А, имеют большую дисперсность и меньшее значение доли микропористости, чем у заготовок, полученных на установке ALD. Повышенное значение объемной доли микропор в образцах, полученных на установке ALD, по сравнению с образцами, полученными на установке УВНК-9А, привело к снижению предела прочности ниже средних паспортных значений при испытаниях при температурах 20 и 900°C.

Разработанная технология монокристаллического литья сплавов ВКНА-4У с КГО [111] и ВИН4 с КГО [001] на установках типа УВНК обеспечивает высокие эксплуатационные свойства этих сплавов, удовлетворяющие требованиям к деталям современных ГТД.

Благодарности

Авторы выражают благодарность заместителю начальника лаборатории по науке, к.т.н. О.А. Базылевой за помощь в подготовке материалов статьи.

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., Бунтушкин В.П., Базылева О.А., Герасимов В.В., Тимофеева О.Б. Жаропрочные сплавы на основе интерметаллида Ni_3Al // *Тр. Междунар. науч.-техн. конф. «Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение»*. М.: ВИАМ, 2006. С. 71–75.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В. Новый монокристаллический интерметаллидный жаропрочный сплав на основе γ' -фазы для лопаток ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 34–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-34-40.
4. Бунтушкин В.П., Каблов Е.Н., Качанов Е.Б., Шалин Р.Е. Высокотемпературные конструкционные сплавы на основе интерметаллида Ni_3Al // *Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков*. М.: ВИАМ, 1994. С. 278–284.
5. Harada H. Development of Superalloys for 1700°C ultra-efficient gas turbines // *Proceedings of 9th Liege Conference «Materials for Advanced Power Engineering 2010»*. Belgium: University of Liège. 2010. P. 604–614.
6. Оспенникова О.Г. Тенденции создания жаропрочных никелевых сплавов низкой плотности с поликристаллической и монокристаллической структурой (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №1 (40). С. 3–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-3-19.
7. Шарова Н.А., Тихомирова Е.А., Барабаш А.Л., Живушкин А.А., Брауэр В.Э. К вопросу о выборе новых жаропрочных никелевых сплавов для перспективных авиационных ГТД // *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*, 2009. №3 (19). С. 249–255.
8. Дроздов А.А., Поварова К.Б., Морозов А.Е. и др. Дендритная ликвация в монокристаллах интерметаллидных сплавов на основе Ni_3Al , легированных Cr, Mo, W, Ti, Co, Re // *Металлы*. 2015. №4. С. 48–55.
9. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Королев А.В. Монокристаллические жаропрочные сплавы: состав, технологии, структура и свойства // *Материалы Всеросс. науч.-технич. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования в области создания литейных жаропрочных никелевых и интерметаллидных сплавов и высокоэффективных технологий изготовления деталей ГТД» [Электронный ресурс]*. М.: ВИАМ, 2017. С. 271–303.
10. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Елютин Е.С. Монокристаллические жаропрочные сплавы для газотурбинных двигателей // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана*. Сер.: Машиностроение. 2011. №SP2. С. 38–52.
11. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Морозова Г.И., Светлов И.Л. Физико-химические факторы жаропрочности никелевых сплавов, содержащих рений // *Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина*. М.: Наука, 2006. С. 116–130.
12. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б., Толораия В.Н., Гаврилин О.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. 336 с.
13. Скибин В.А., Солонин В.И. Авиационное двигателестроение. Дорога в завтрашний день // *Двигатель*. 2007. №5 (53). С. 1–4.
14. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). М.: МИСиС, 2006. 632 с.
15. Герасимов В.В., Петрушин Н.В., Висик Е.М. Усовершенствование состава и разработка технологии литья монокристаллических лопаток из жаропрочного интерметаллидного сплава // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №3. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.08.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-1-1.

16. Колядов Е.В., Герасимов В.В. Влияние приведенного размера отливки на осевой градиент температуры и макроструктуру отливок при направленной кристаллизации на установке УВНК-15 // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №3. С. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-3-9.
17. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М. Демонис И.М. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №3. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.12.2018).
18. Каблов Е.Н., Толорайя В.Н. ВИАМ – основоположник отечественной технологии литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД и ГТУ // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 105–117.
19. Miller J.D., Pollock T.M. Development and Application of Optimization Protocol For Directional Solidification: Integration Fundamental Theory, Experimentation and Modeling Tools // *Superalloys 2012*. TMS: Minerals, Metals & Materials Society, 2012. P. 653–662.
20. Esser W. Direction Solidification of Blades for Industrial Gas Turbines // *Materials for Advanced Power Engineering*. 1994. P. 641–659.

УДК 669.017:669.018.44

Л.И. Паришук¹, Н.А. Ефремов¹**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
СВАРНОГО ШВА ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ВЖ159-ИД**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-27-34

Цель выполненной работы – разработка технологии электронно-лучевой сварки жаропрочного деформируемого сплава на основе никеля марки ВЖ159-ИД (ХН58МБЮ-ИД) и определение оптимальных режимов термообработки (состаренных) образцов-имитаторов из этого сплава. Получение качественных сварных соединений, сохраняющих жаропрочные свойства и способность к дисперсионному упрочнению, требуется при ремонтных работах, а также в случае перехода на новую технологию изготовления сварных узлов.

Ключевые слова: жаропрочные дисперсионно-твердеющие сплавы, сварной шов, электронно-лучевая сварка, механические свойства, жаропрочные стали, термическая обработка, сплав ВЖ159-ИД.

L.I. Parshukov¹, N.A. Efremov¹**INVESTIGATION STRUCTURE AND PROPERTIES
OF SEAM WELD FROM HEAT-RESISTING STEEL VZh159-ID**

The article considers the technology of electric beam welding of heat-resisting alloy VZh159-ID (XN58MBU-ID) and the determination of optimal modes of heat-treated samples. The obtaining of high-quality welded joints that retain heat-resistant properties and the age-hardening ability, required during repair work and in the transition to a new technology of welded units.

Keywords: heat-resistant age-hardened alloys, weld seam, electric beam welding, mechanical behavior, heat-resisting steel, heat-treating, alloy VZh159-ID.

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

С учетом приоритетных направлений и критических технологий развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, утвержденных указом Президента РФ №899 от 7 июля 2011 г., жаропрочные никелевые сплавы входят в список приоритетных стратегических направлений развития материалов и технологий. Эти материалы с улучшенными служебными характеристиками необходимы для создания изделий авиационной техники нового поколения [1–10].

Сварной шов дисперсионно-твердеющих сплавов (по сравнению с основным металлом) обладает меньшими значениями механических свойств – прочности и пластичности. Это вызвано изменением состава, структуры и напряженно-деформированного состояния в шве при плавлении металла. Вследствие этого становится актуальной задача, направленная на исследование структуры и свойств швов дисперсионно-твердеющих сплавов.

В результате проведенных исследований появляется возможность восстанавливать конструкционную прочность сварного изделия не термической обработкой всего изделия, а локальной термической обработкой сварного соединения, что существенно влияет на энергозатраты и продолжительность обработки изделия. В рамках данной работы также выполнена отработка режимов локальной термоциклической обработки сварных соединений для обеспечения максимальных механических свойств сварных соединений из сплава ВЖ159-ИД.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.8. «Технологии сварки плавлением новых конструкционных материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

На установке электронно-лучевой сварки АЭЛТК-11-486 на образцах из деформированного жаропрочного сплава ВЖ159-ИД толщиной 10 мм отработаны режимы сварки. Проведены штатная термическая обработка сварных образцов, металлографические и металлофизические исследования, механические испытания на растяжение, статический изгиб, ударный изгиб образцов сварных соединений.

Исследование структуры проводили методом рентгеноструктурного анализа на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматизированного медного излучения. Для анализа рентгенограмм использовали пакет программ MIS&A.

Анализ термостимулированной сегрегации компонентов материала сварного шва сплава ВЖ159-ИД (ХН58МБЮ-ИД) проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследования выполнены на спектрометре ЭС-2401 с использованием излучения магниевого анода для возбуждения спектра фотоэлектронов. Исследования выполнены в условиях высокого вакуума (10^{-6} Па). Температуру образца контролировали хромель-алюмелевой термопарой с точностью 3°C .

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведен анализ с целью определения температурных интервалов структурных изменений в материале шва при термообработке и оптимальных температурах упрочняющей термообработки. Нагрев образца осуществляли ступенчатым способом при электронно-лучевом нагреве держателя образца. Исследуемую поверхность шва, сваренного со скоростью 6 мм/с, предварительно очищали ионной бомбардировкой ионами аргона с энергией 0,9 кэВ при плотности ионного тока 12 мкА/см^2 с целью удаления поверхностных загрязнений и оксидных слоев. Выдержка при каждой температуре, обозначенной на графиках сегрегационных зависимостей, составляла 5 мин.

Сварные швы получали методом электронно-лучевой сварки с различными скоростями движения луча. Сварные детали имели вид труб с толщиной стенки ~ 12 мм. Скорость сварки составляла 3; 6 и 12 мм/с. В одном случае сварку проводили в два прохода со скоростью 12 мм/с. Анализировали продольное сечение швов.

Результаты и обсуждение

С использованием структурно-аналитической теории прочности выполнена оценка напряженного состояния сварного шва, произведен расчет эволюции напряженно-деформированного состояния в материале ВЖ159-ИД во время нанесения сварного шва. Эта модель может быть применена для зон термического влияния и в фазе остывания после кристаллизации, а также при локальной упрочняющей термообработке [11]. На рис. 1 представлены результаты расчета изменения напряженно-деформированного состояния.

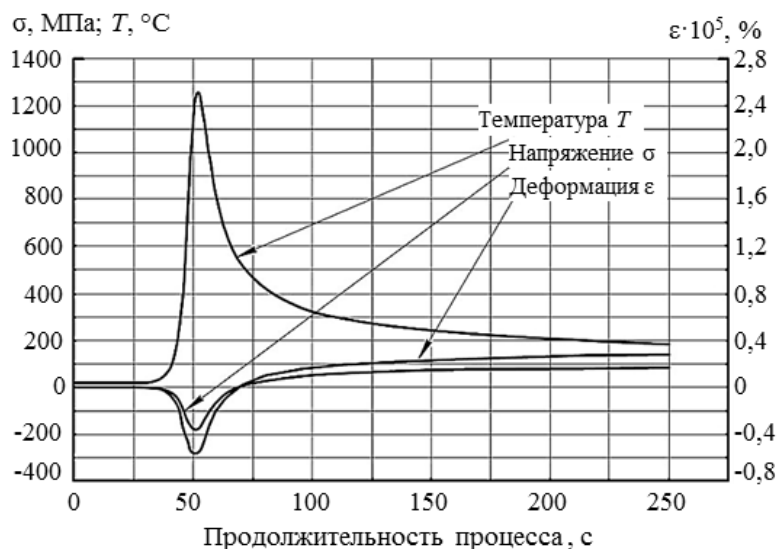


Рис. 1. Зависимость температуры и напряженно-деформированного состояния в сварном шве от продолжительности процесса сварки

Из расчетных результатов следует, что при рассматриваемых условиях нагружения наибольшие изменения полной остаточной деформации происходят в зоне воздействия теплового потока. Как в результате сварки, так и при локальной термообработке при старении, в сварном шве возникают механические напряжения, сопоставимые с пределом текучести и даже превышающие его [12].

Под действием внутренних напряжений в сварных швах, преимущественно плазменных и аргоно-дуговых, возникают продольные трещины, расположенные в центральной осевой части шва, где действуют максимальные растягивающие напряжения.

Полученные расчетные значения деформации и напряжений находят полное подтверждение с измеренными значениями линейных размеров образцов после сварки.

Особенностью всех сварных соединений является наличие остаточных напряжений после сварки, которые при определенных условиях могут привести к развитию трещин и в конечном счете к разрушению сварного узла. Наибольшую опасность представляют поперечные растягивающие напряжения. Поэтому процесс уменьшения остаточных напряжений сводится в основном к термообработке сварного соединения.

Известно, что в результате нагрева до высоких температур шов и околошовная зона претерпевают расширение. Действие со стороны менее нагретой части детали на высокотемпературную зону вызывает в ней деформации сжатия, переходящие в пластическую деформацию. Деформация, возникающая при последующем полном остывании, препятствует сжатию шва и вызывает при этом растягивающие напряжения в шве [13]. Снижение уровня остаточных напряжений осуществляется термообработкой всего сварного узла. Нагрев, создаваемый термообработкой, приводит к релаксации остаточных напряжений, возникших при сварке, значительно снижает их, повышая тем самым прочность шва.

В случае, когда сваркой соединены предварительно состаренные (упрочненные) детали и сварной шов не имеет прочности основного металла, снижение уровня остаточных напряжений в шве целесообразно осуществить локальной термообработкой материала в зоне термического влияния от сварки.

Локальная термоциклическая обработка должна обеспечить дисперсионное упрочнение шва, не перегревая материал выше температуры старения, и должна проводиться достаточно быстро во времени для предотвращения перестаривания окружающего шов основного материала [14].

Ранее показано, что основные сегрегационные изменения в поверхностных сверхтонких слоях происходят при нагреве в первые 2–3 мин, далее состав выходит на насыщение, при этом явлении на поверхности (по температурному интервалу) отражаются процессы, происходящие в объеме сплава при этих же температурах [15]. Результаты температурных исследований представлены на рис. 2.

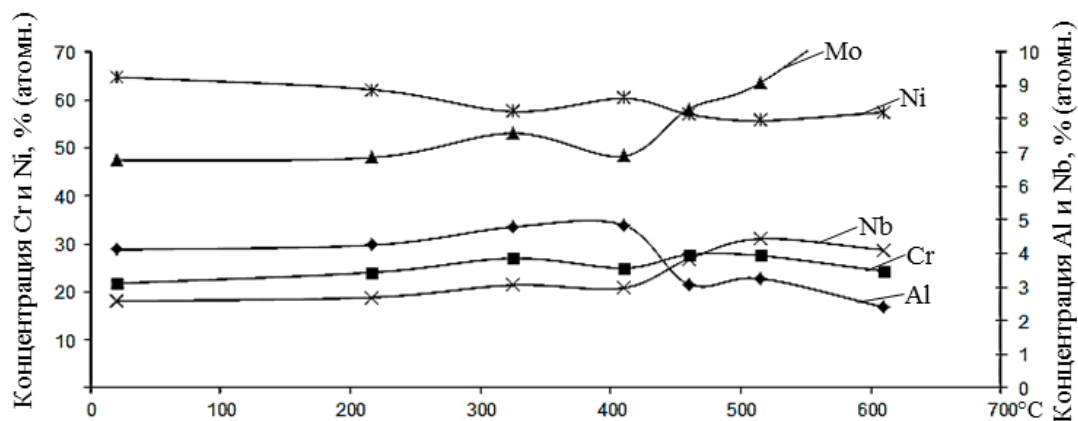


Рис. 2. Термостимулированные сегрегации в сварном шве сплава ВЖ159-ИД

Из представленных зависимостей видно, что концентрации молибдена, ниобия и алюминия претерпевают заметные изменения при температурах 450–510°C. Это – компоненты, которые могут быть ответственны за формирование упрочняющих фаз в объеме шва: $Ni_3(AlNb)$, NbC , Ni_6NbMo , $Cr_{4,6}MoNi_{2,1}$. Формирование фаз с участием молибдена, ниобия и хрома наиболее вероятно, так как сегрегационно эти компоненты зависимы. Исходя из этого, упрочняющую термообработку сварных швов данного сплава следует проводить при температурах 460–510°C (но не менее 460°C). Циклическая термообработка может ускорить процессы старения в сварном шве.

Положение дифракционной линии (311) связано с параметром решетки матрицы, поэтому изменение содержания легирующих элементов в твердом растворе привело к смещению линии. Для сплава ВЖ159-ИД большинство основных легирующих элементов (Al, Nb, Mo) сильно увеличивают параметр решетки никеля, хром мало влияет на этот параметр. Растворение избыточных фаз приводит к увеличению параметра решетки, а выделение – к уменьшению. Ширина линии (311) зависит от дисперсности кристаллов, микронапряжений, внутризеренной и межзеренной неоднородности по составу. Для литых высоколегированных сплавов влияние последнего фактора на ширину дифракционных линий обычно наиболее значительно. Поэтому считали, что уширение линии (311) связано главным образом с неоднородностью твердого раствора.

В табл. 1 приведены результаты обработки рентгенограмм. Для исходного образца обнаруживаются слабые дифракционные линии упрочняющей фазы $\gamma'-Ni_3Al$, тугоплавкого карбида NbC и хромистой фазы $Cr_{4,6}MoNi_{2,1}$, которая образуется в результате распада твердого раствора на основе Ni; возможно также присутствие фазы Ni_6NbMo , образующейся на основе неоднородностей Mo и Nb.

Таблица 1

**Фазовый состав сварных швов, параметр решетки
и ширина дифракционной линии (311) для Ni-основы швов**

Характеристики, определяемые по рентгенограммам	Значения свойств для образца при скорости сварки, мм/с				
	в исходном состоянии	3	6	12	12 (2 прохода)
Фазовый состав	Ni, Ni ₃ Al, NbC, Ni ₆ NbMo, Cr _{4,6} MoNi _{2,1}	Ni, Ni ₃ Al, NbC, Ni ₆ NbMo			
Параметр решетки <i>a</i> Ni-основы, нм	0,3606	0,3615	0,3608	0,3609	0,3616
Интегральная ширина <i>B</i> -линии (311) Ni, градус	0,77	1,10	1,24	1,14	1,00

Фазовый состав всех швов аналогичен: выявлены линии тугоплавкого карбида NbC, который не успевает раствориться в расплавленном металле, кроме того, обнаружены линии фазы Ni₆NbMo, образующейся в междендритных участках за счет ликвации Nb и Mo. Наблюдаются также очень слабые сверхструктурные линии γ' -фазы, выделяющейся частично при охлаждении шва. Различие между швами проявляется в интенсивности линий Ni₆NbMo, которые имеют наибольшую величину для швов, выполненных при скорости сварки 6 и 12 мм/с. После сварки со скоростью 3 мм/с и двух проходов со скоростью 12 мм/с интенсивность линий этой фазы снижается, что, по-видимому, связано с сохранением в большей степени неоднородности сплава при больших скоростях сварки, связанной с неполным растворением фаз, присутствовавших в исходном сплаве.

В табл. 1 приведены также значения параметра решетки (*a*) и интегральной ширины линии (*B*), определенные по линии (311) матрицы сплава. Видно, что параметр решетки исходного сплава характеризуется относительно низкими значениями *a*=0,3606 нм (мало растворенных в матрице элементов) и *B*=0,77 градуса (высокая однородность матрицы по составу). Различные режимы сварки по-разному влияют на эти характеристики. При малой скорости сварки 3 мм/с и двух проходах со скоростью 12 мм/с параметр решетки приобретает наибольшие значения – *a*=0,3615 и *a*=0,3616 нм соответственно, в то же время ширина *B* остается сравнительно небольшой: 1,1 и 1,0 градуса соответственно. Это свидетельствует о том, что при данных режимах в расплавленном при сварке металле происходит максимальное растворение фаз, имеющих в исходном расплаве. При увеличении скорости сварки до 6 и 12 мм/с значения параметра решетки получаются меньше – *a*=0,3608 и *a*=0,3609 нм соответственно, в то же время эти режимы характеризуются наибольшей шириной линий *B*: 1,24 и 1,14 градуса соответственно, т. е. твердый раствор материала шва получается обедненным по легирующим элементам и неоднородным по составу. Этот результат согласуется с фазовым анализом, согласно которому в последних образцах повышено содержание фазы Ni₆NbMo.

В табл. 2 приведены результаты анализа рентгенограмм для образцов сварных соединений, выполненных при скорости сварки 6 мм/с и после двух проходов со скоростью 12 мм/с, а затем подвергнутых четырехкратному старению. Обнаружены сверхструктурные линии упрочняющей γ' -фазы, карбида NbC и фазы Ni₆NbMo. Отличительной особенностью состаренных образцов является присутствие достаточно большого количества фазы Cr_{4,6}MoNi_{2,1}, которая выделяется при старении.

Таблица 2

**Фазовый состав сварных швов после четырехкратного старения,
параметр решетки и ширина дифракционной линии (311) для Ni-основы швов**

Характеристики, определяемые по рентгенограммам	Значения свойств для образца при скорости сварки, мм/с	
	6 (старение)	12 (2 прохода, старение)
Фазовый состав	Ni, Ni ₃ Al, NbC, Ni ₆ NbMo, Cr _{4,6} MoNi _{2,1}	
Параметр решетки <i>a</i> Ni-основы, нм	0,3604	0,3605
Интегральная ширина <i>B</i> -линии (311) Ni, градус	0,86	0,79

После четырехкратного старения (табл. 2) значения параметров *a* и *B* для матрицы сплава приближаются к значениям аналогичных параметров для исходного материала. За счет выделения избыточных фаз уменьшается параметр решетки $a=0,3604-0,3605$ нм и интегральная ширина линий $B=0,79-0,86$ градуса, т. е. уменьшаются содержание растворенных легирующих элементов и неоднородность матрицы. Следовательно, образование фазы, содержащей хром, приводит к существенному обеднению матрицы и упрочняющей фазы такими элементами, как Nb и Mo.

Присутствие фазы Cr_{4,6}MoNi_{2,1} считается нежелательным явлением, поскольку она обладает небольшим упрочняющим эффектом, но сильно охрупчивает жаропрочные сплавы [17]. Склонностью к образованию фаз, содержащих хром, отличаются хромоникелевые сплавы, содержащие более 20% Cr, поэтому неудивительно их обнаружение в сплаве, содержащем до 28% Cr. Одной из возможных причин образования при старении швов фазы Cr_{4,6}MoNi_{2,1} является ее зарождение в местах с повышенной концентрацией легирующих элементов при кристаллизации шва вследствие ликвации элементов. Поэтому в качестве меры борьбы с выделением фазы, содержащей хром, может быть рекомендовано применение режимов сварки, способствующих повышению однородности материала шва и увеличению продолжительности гомогенизирующего отжига.

С учетом металлофизических исследований получены сварные соединения, часть из которых состарили. Далее проводили механические испытания на изгиб, растяжение и ударную вязкость образцов из исследуемого сплава. Результаты механических испытаний представлены в табл. 3. Следует отметить, что значения равномерного удлинения (δ) для шва значительно занижено. Наиболее объективным параметром пластичности сварного шва считают угол загиба (α) при испытании на статический изгиб [14].

Таблица 3

Результаты механических испытаний образцов

Режим обработки	Значения свойств при испытании на					
	статическое растяжение		ударный изгиб		статический изгиб	
	σ_b , Н/мм	δ , %	работа удара, Дж	KCU, Дж/см	нагрузка <i>P</i> , кг	угол изгиба α , градус
Сварное соединение, выполненное электронно-лучевой сваркой в закаленном состоянии	823	7,5	8,5	17,7	385	88
	823	8,5	6,5	92,0	395	127
	833	8,5	7,0	14,0	390	119
Сварное соединение, выполненное электронно-лучевой сваркой после полной термообработки (закалка+старение)	1009	7,0	8,5	14,6	500	52
	1000	7,0	6,5	14,0	520	43
	1039	7,0	7,0	14,6	—	—

Заключения

1. В расплавленном металле шва происходит различное (в зависимости от режима сварки) растворение избыточных фаз, присутствовавших в исходном расплаве. Увеличение продолжительности пребывания металла в расплавленном состоянии способствует более полному растворению избыточных фаз.

2. Вследствие ликвации легирующих элементов при кристаллизации шва в его материале образуются избыточные фазы типа Ni_6NbMo , которые приводят к неоднородности материала шва по составу.

3. Наиболее благоприятными режимами сварки для образования однородного и насыщенного легирующими элементами материала шва являются сварка со скоростью 3 мм/с и с двумя проходами со скоростью 12 мм/с.

4. В результате четырехкратного старения в материале шва возникают упрочняющая фаза Ni_3Al и охрупчивающая хромистая фаза типа $\text{Cr}_{4,6}\text{MoNi}_{2,1}$, образование которой может быть вызвано неоднородностью сплава по легирующим элементам. Поэтому для уменьшения выделения данной фазы можно рекомендовать увеличение длительности гомогенизирующего отжига.

5. Произведен расчет напряженно-деформированного состояния сварного шва исследуемого жаропрочного сплава ВЖ159-ИД.

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. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
3. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Оспенникова О.Г. Сварка и пайка в авиакосмической промышленности. Материалы Всероссийской научно-практической конференции // Сварка и безопасность. 2012. Т. 1. С. 21–30.
4. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. матер. М.: ВИАМ, 2013. 543 с.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S2. С. 3–10.
6. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 36–52.
7. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Каблов Д.Е. Особенности структуры и жаропрочных свойств монокристаллов <001> высокорениевого никелевого жаропрочного сплава, полученного в условиях высокоградиентной направленной кристаллизации // Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 25–31.
8. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
9. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.
10. Лукин В.И., Овсепян С.В., Ковальчук В.Г., Саморуков М.Л. Особенности ротационной сварки трением высокожаропрочного никелевого сплава ВЖ175 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №12 (60). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-1-1.
11. Лихачев В.А., Малинин В.Г. Структурно-аналитическая теория прочности. Л.: Наука, 1992. 470 с.

12. Паршуков Л.И. Исследование сварных соединений в условиях контролируемого нагрева близлежащих областей // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №8 (56). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-6-6.
13. Паршуков Л.И., Гильмутдинов Ф.З., Скупов А.А. Исследование сварных швов мартенситостареющей стали типа 03Н18К9М5Т после локальной термоциклической обработки // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №7 (55). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-6-6.
14. Паршуков Л.И., Гильмутдинов Ф.З. Электронно-лучевая сварка и локальная термообработка сварных швов из жаропрочных сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №5 (53). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-3-3.
15. Никитенков Н.Н. Основы анализа поверхности твердых тел методами атомной физики. Томск: Изд-во Томского политех. ун-та, 2012. 203 с.
16. Способ упрочнения дисперсионно-твердеющих сплавов: пат. 2399684 Рос. Федерация; опубл. 20.09.10.
17. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. М.: Металлургия, 1967. 800 с.

УДК 669.721.5

Д.А. Волков¹, А.А. Леонов¹, И.Ю. Мухина¹, З.П. Уридия¹

ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕНЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-35-43

Рассмотрены материалы зарубежных и отечественных публикаций в области развития направления по разработке материалов и изготовлению имплантатов для медицины, в частности для нужд ортопедии.

Свойствами, наиболее близкими к натуральной кости, среди всех биоразлагаемых материалов обладают сплавы магния. Создание биоразлагаемых и биосовместимых имплантатов, которые бы оставались в организме лишь на ограниченный срок, необходимый для восстановления повреждения, – актуальная задача, решение которой обеспечивает расширение применения магниевых сплавов.

Рассмотрено влияние легирующих элементов на свойства магниевых сплавов (прочностные и коррозионные), приводятся методы создания покрытий, способствующих повышению коррозионной стойкости имплантатов из магниевых сплавов. Приведены нормы содержания элементов в организме человека, превышение которых может способствовать развитию отрицательного воздействия, для устранения которого необходимо решить задачу по оптимизации количества легирующих элементов в соответствии с нормами физиологической среды на участках имплантации и контроля процесса коррозии.

Ключевые слова: магниевые сплавы, легирование, механические свойства, защитные покрытия, биоразлагаемые имплантаты.

D.A. Volkov¹, A.A. Leonov¹, I.Yu. Mukhina¹, Z.P. Uridia¹

POTENTIAL APPLICATIONS OF BIODEGRADABLE MAGNESIUM ALLOYS (review)

The article discusses the materials of foreign and domestic publications in the field of development biodegradable materials and the manufacture of implants for medicine, in particular for the needs of orthopedics.

Magnesium alloys possess the properties closest to natural bone among all biodegradable materials. The creation of biodegradable and biocompatible implants that would remain in the body only for a limited period of time that necessary to repair damage is an urgent task, the solution of which provides for the expansion of the use of magnesium alloys.

The article describes the effect of alloying elements on the properties of magnesium alloys (strength and corrosion), provides methods for creating coatings that contribute to improving the corrosion resistance of implants made from magnesium alloys. The standards for the content of elements in the human body are given, the excess of which can contribute to the development of negative effects for eliminating which, it is necessary to solve the problem of optimizing the number of alloying elements in accordance with the norms of the physiological environment in the areas of implantation and monitoring the corrosion process.

Keywords: magnesium alloys, alloying, mechanical properties, protective coatings, biodegradable implants.

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 ортопедические имплантаты широко используются для замены и/или регенерации поврежденных костных тканей. Металлические имплантаты обладают рядом весомых преимуществ перед полимерными и полимерно-керамическими композитами, применяемыми в тех же целях, за счет более высоких показателей механической и ударной прочности [1, 2]. Что касается металлических ортопедических имплантатов, то их условно можно классифицировать как постоянные (протезы коленного или тазобедренного сустава) и временные (или иначе – биоразлагаемые) имплантаты – винты, штифты и т. д. [3, 4]. В медицинской практике на протяжении многих лет в качестве постоянных имплантатов применялись такие материалы, как нержавеющая сталь, титан и сплав кобальт-хром, однако применение данных металлических сплавов имеет ряд существенных недостатков [5, 6].

Первая проблема обусловлена существенным различием в механических свойствах данных металлических сплавов и натуральных костей. Так, модуль упругости металлических сплавов значительно превосходит модуль упругости человеческой кости. В условиях внедрения имплантата в организм несоответствие механических свойств может привести к явлению, именуемому в медицине остеопенией, когда в результате снижения типичного напряжения, прилагаемого к кости, начинается процесс резорбции или, иными словами, снижения ее плотности [7, 8]. Для решения этой проблемы уже предложены методы по повышению пористости сплавов систем Co–Cr–Mo и Ti–6Al–4V, в целях приближения значения модуля упругости этих сплавов к модулю упругости натуральной кости. Помимо этого, предложен ряд методов, позволяющих получать требуемую пористую структуру за счет применения впрыска газов в расплав металла, применения спеченных металлических порошков или плазменного напыления. Однако развитие данных методов получения необходимой пористости материалов связано с рядом серьезных недостатков, таких как повышенная хрупкость, появление примесных фаз и ограниченные возможности контроля над формой, размером и распределением пористости имплантатов, что существенно ограничивает возможности применения пористых материалов.

Вторая существенная проблема, ограничивающая применение постоянных имплантатов, связана с коррозионными процессами, протекающими непосредственно в организме. Коррозионные процессы приводят к выделению ионов токсичных металлов (таких как хром, никель, кобальт), что может привести к нежелательным иммунным ответам и даже отторжению имплантата организмом.

Значительные проблемы и ограничения, связанные с применением постоянных имплантатов, поставили перед учеными и исследователями задачу создания биоразлагаемых и биосовместимых имплантатов, которые бы оставались в организме лишь на ограниченный срок, необходимый для восстановления повреждения.

Свойствами, наиболее близкими к натуральной кости, среди всех биоразлагаемых материалов обладают сплавы магния. Модуль упругости магния ($E=41\text{--}45$ ГПа) и плотность ($d=1,74\text{--}1,84$ г/см³) сходны с аналогичными показателями кости ($E=15\text{--}25$ ГПа и $d=1,8\text{--}2,1$ г/см³). В табл. 1 приведено сравнение механических свойств материалов, применяемых в качестве имплантатов [9, 10].

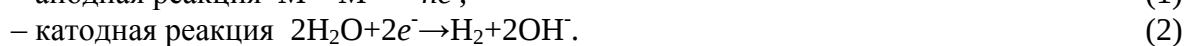
Сравнение характеристик позволяет сделать вывод, что сплавы на основе магния обладают наиболее предпочтительным комплексом механических свойств (пределы прочности и текучести, плотность, модуль упругости), наиболее приближенным к показателям кости человека, относительно других биоразлагаемых материалов. Кроме того, ионы магния являются важной химической составляющей в процессе метаболизма человека (с потребностью порядка 250–300 мг/сут), что объясняет их естественное нахождение в костной ткани и, соответственно, сродство магниевых имплантатов к естественной химической среде организма.

Таблица 1

Механических свойств материалов, применяемых в качестве имплантатов

Материал	Плотность, г/см ³	Предел текучести	Предел прочности	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, ГПа
		МПа			
Кость	1,8–2,1	104–121	110–130	0,7–3	15–25
Биоразлагаемые материалы					
Чистый Mg	1,74–2,0	65–100	90–190	2–10	41–45
AZ31	1,78	185	263	15–23	45
AZ91	1,81	160	150	2,5–11	45
Fe–20Mn	7,73	420	700	8	207
Fe–35Mn	–	230	430	32	–
Zn–Al–Cu	5,79	171	210	1	90
Неразлагаемые материалы					
SS316L	7,9	190	490	40	200
Ti–6Al–4V	4,43	880	950	14	113,8
Ti–6Al–7Nb	4,52	800	900	10	105
Co–20Cr–15Ni–7Mo	7,8	240–450	450–960	50	195–230
Керамика	4	–	400–580	0,12	260–410

Однако есть и ограничения по использованию сплавов магния в качестве имплантатов. Одно из них – высокая коррозионная активность. Как известно, после контакта с жидкой биологической средой магний окисляется с образованием катионов по анодной реакции (где M – масса образца), соответствующей уравнению (1), генерируемые электроны расходуются на восстановление воды, соответствующее катодной реакции (2):



Эти реакции протекают по всей поверхности металла вследствие образования гальванических пар, обусловленного различием электрохимического потенциала между металлической матрицей, интерметаллидными фазами и органическими молекулами, адсорбированными на поверхности имплантата. Именно протеканием этих процессов и объясняется явление растворимости биоразлагаемого магния в биологической среде. Высокая коррозионная активность магниевых сплавов в физиологической среде помимо этого связана со значительным количеством растворенных в ней хлорид- и гидроксид-ионов, а также кислорода. Высокий электрохимический потенциал среды такого состава приводит к активной миграции ионов с поверхности металла во внешнюю среду.

Коррозионные процессы, протекающие в ходе разложения магния в организме, приводят к образованию пузырьков газообразного водорода, который быстро поглощается организмом и при попадании в кровь может вызвать эмболию, приводящую к летальному исходу. Установлено, что допустимая норма выделения H_2 , не приводящая к повреждениям организма человека, находится в пределах 0,01 мл/(см²·сут) [11]. Помимо этого, изменение pH в области, окружающей корродирующую поверхность, может негативно сказаться на процессе восстановления тканей.

Протекание коррозионных процессов имеет неравномерный характер. Интенсивность этих процессов непостоянна на всем протяжении использования протеза и, соответственно, требует тщательного изучения. В настоящее время имеются данные об исследовании коррозионных свойств ряда сплавов на основе магния в условиях их нахождения непосредственно в организме животного. Данные о скорости коррозии магния и его сплавов в условиях среды живого организма приведены в табл. 2 [12, 13].

Таблица 2

Скорость коррозии магния и магниевых сплавов при имплантации

Сплавы на основе Mg	Срок имплантации, сут	Скорость коррозии, мм/год	Испытуемое животное
Чистый Mg	14	0,390	Кролик
	21	0,210	
	30	1,00	
	60	0,70	
AZ31	7	0,335	Крыса
	14	0,335	
	21	0,223	
Mg–0,8Ca	7	0,312	Крыса
	14	0,430	
	21	0,351	
	60	0,020	

Проблема корреляции между скоростью коррозии сплавов на основе магния и объемом выделяемого водорода в настоящее время требует дальнейшего изучения. Уже предложены варианты решения представленных ранее проблем путем достижения более высоких коррозионных свойств магниевых сплавов посредством оптимизации состава и микроструктуры металла, а также с помощью нанесения защитных антикоррозионных покрытий. Основная задача антикоррозионного покрытия – сдержать процесс коррозии магниевых сплавов на срок, достаточный для восстановления повреждения костной ткани человека, так как иначе имплантат просто растворится и не произведет должного эффекта. Скорость восстановления тканей является индивидуальной для каждого отдельно взятого организма, в связи с чем вопрос применения покрытий также требует дальнейшего изучения.

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») [14].

Влияние легирования на механические и коррозионные свойства

Биоразлагаемые сплавы на основе магния разделяют на четыре группы:

- 1 – чистый магний;
- 2 – сплавы системы Mg–Al;
- 3 – сплавы системы Mg–PЗМ;
- 4 – сплавы системы Mg–Zn.

Рассмотрим влияние легирующих элементов на свойства магниевых сплавов [15–17]. В качестве легирующего элемента Al повышает механические и коррозионные свойства магниевых сплавов – содержание Al в пределах 1,0–7,5% (по массе) приводит к значительному снижению размера зерна [18]. Как правило, Al частично растворяется в Mg-твердом растворе и выделяется в виде вторичной фазы $Mg_{17}Al_{12}$ по границам зерна. Литые сплавы системы Mg–Al имеют матрицу, состоящую из α -Mg и β -фазы, в основном состоящей из $Mg_{17}Al_{12}$, но также возможно присутствие фаз FeAl и Fe_2Al_5 в зависимости от содержания примеси железа. В присутствии электролита эти фазы демонстрируют различные электродные потенциалы. Инертная природа фазы $Mg_{17}Al_{12}$ сама по себе действует в качестве коррозионного барьера. Предполагается также, что в случае высокой объемной доли β -фазы и ее распределения по границам зерен она, окружая α -Mg матрицу, может послужить барьером для коррозионных процессов.

Нормальное содержание Al в организме человека составляет порядка 300 г. Избыточное количество может привести к накоплению Al в костной ткани, уменьшению жизнеспособности остеокластов – клеток, регулирующих количество костной ткани в организме.

Кальций (Ca) способствует рафинированию вредных примесей в магниевых сплавах и вместе с тем способствует уменьшению скорости роста зерна при содержании до 0,5% (по массе) [19]. Повышение содержания Ca в сплаве приводит к образованию фазы Mg_2Ca , выделяющейся по границам зерен. Хрупкая фаза Mg_2Ca снижает пластичность сплавов системы Mg–Ca и, помимо этого, ее большое объемное содержание приводит к снижению коррозионных свойств сплава за счет образования микрогальванических ячеек. Поэтому можно сделать вывод, что увеличение концентрации Ca выше 1% (по массе) нецелесообразно.

В организме человека Ca способствует контролю гормонов и гомеостаза крови, участвует в процессе сокращения мышц и служит регулятором высвобождения нейромедиаторов. Нарушение установленного значения в 0,919–0,933 мг/л в крови человека может привести к появлению камней в почках, сердечной недостаточности, а также к редкому заболеванию – гипопартериозу, приводящему к патологии кожных покровов, деформации хрусталика и замедлению роста у детей.

Марганец (Mn) часто используется как легирующая добавка в магниевых сплавах [20]. Повышение концентрации Mn вплоть до 0,4% (по массе) приводит к уменьшению размера зерна в сплавах группы Mg–Al–Mn. Помимо этого, Mn повышает коррозионную стойкость алюминийсодержащих сплавов – за счет превращения Fe и прочих примесей в безвредные интерметаллические соединения β -Mn(Fe). Однако чрезмерное добавление Mn приводит к снижению коррозионной стойкости сплава из-за образования марганецсодержащего интерметаллида Mn_5Al_8 . Нормальное содержание Mn в организме человека 12 г, он служит в качестве активатора различных ферментов, но превышение нормального значения может привести к нарушению работы системы опорно-двигательного аппарата.

Добавление цинка (Zn) в качестве легирующего элемента приводит к образованию вторичных фаз уменьшающих размер зерна и повышающих механические свойства магниевых сплавов. Доказано, что добавление 3% (по массе) Zn в сплавы системы Mg–Zn–Mn приводит к образованию вторичной фазы Mg–Zn, которая в свою очередь, осаждаясь из магниевой матрицы, повышает прочностные характеристики благодаря механизму дисперсионного упрочнения [21, 22]. При увеличении содержания Zn свыше 5% (по массе) вторичная фаза Mg–Zn начинает выступать в качестве катода, тем самым ускоряя процесс коррозии матрицы α -Mg вокруг фаз Mg–Zn.

Цинк является важным элементом иммунной системы человека, его содержание в организме составляет 2 г, а превышение этого значения может привести к появлению судорог и проблем с желудочно-кишечным трактом.

Литий (Li) в качестве легирующего элемента приводит к изменению структуры решетки – от гексагональной плотноупакованной (ГПУ) к объемноцентрированной кубической (ОЦК). Следовательно, добавление этого элемента способствует повышению пластичности и технологичности магниевых сплавов. Помимо этого, за счет того, что Li является более активным металлом, чем Mg, его добавление приводит к значительному повышению коррозионной стойкости, но после добавления 9% (по массе) возникает обратный эффект.

Излишнее содержание лития может привести к нарушению работы почек и дыхательных функций.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) обычно вводятся в магниевые сплавы в качестве лигатур с целью повышения прочностных характеристик при комнатной и повышенных температурах [23]. Так, иттрий (Y), обладая высокой растворимостью в твердом растворе, часто вводится в магниевые сплавы комплексно, вместе с другими РЗЭ, – для улучшения сопротивления ползучести и повышения длительной прочности. Помимо этого, РЗЭ образуют интерметаллические соединения с Mg и Al, имеющие ярко выраженное позитивное влияние на прочность и коррозионную стойкость магниевых сплавов. Так, в сплавах системы Mg–Al–Ce во время затвердевания образуются вторичные фазы Al–Ce, сегрегирующие по границам зерна и эффективно блокирующие скольжение дислокаций. Частицы Al–Ce также снижают скорость коррозии – при высоком содержании Ce в сплавах частицы $Al_{11}Ce_3$ образуют сеть, окружающую матрицу Mg и выступающую в качестве микрогальванического катода. Фаза Al–Ce проявляет пассивирующую способность в широком диапазоне pH, что замедляет коррозионные процессы в магниевых сплавах.

Достоверно известно, что стронций (Sr) является естественным остеотропным элементом и в очень малых количествах содержится в организме человека. Помимо этого, имеется ряд публикаций, доказывающих влияние стронция на процесс ремоделирования костной ткани, формирование и резорбцию кости.

Как показано ранее, выделяющиеся в результате процесса коррозии магниевых сплавов ионы в той или иной степени оказывают негативное влияние на организм человека. Условно их можно разделить на три группы: малотоксичные, такие как Mg, Ca, Li, Al, Zr и т. д.; умеренно токсичные элементы, например Y и пр., высокотоксичные – Ni, Cu и др. Очевидно, что при создании медицинских магниевых сплавов следует отдавать предпочтение легированию лишь малотоксичными и умеренно токсичными элементами, прибегая к использованию высокотоксичных лишь в пределах допустимой дозы для организма человека. Как правило, содержание любых токсичных элементов при низкой их концентрации не оказывает существенного воздействия на организм в целом и лишь при избыточном высвобождении приводит к неблагоприятным последствиям. Сам по себе магний, являющийся распространенным элементом в организме человека, имеет очень низкую токсичность. Следовательно, применение сплавов на основе Mg вполне оправдано, следует лишь решить задачу по оптимизации количества легирующих элементов в соответствии с нормами физиологической среды на участках имплантации для контроля процесса коррозии. Важно, чтобы биомедицинские имплантаты разрабатывались из соображений контроля локализованного высвобождения ионов металлов ниже пороговых значений, так как концентрация и интенсивность выделения различных ионов оказываются под влиянием множества факторов, таких как: доступное пространство между имплантатом и костной тканью; напряжения, возникающие между костью и имплантатом; изменение pH среды; местное кровоснабжение.

Одним из решений поставленной задачи могут стать биопокрытия, призванные замедлять процесс биодеградации, тем самым давая возможность контролировать выделение ионов металлов в организм человека.

Покрывтия для имплантатов из магниевых сплавов

Одним из перспективных методов создания биопокрытий для имплантатов является метод микродугового оксидирования (МДО), который позволяет получать пористые, шероховатые и прочно сцепленные с подложкой покрытия из кальций-фосфатов (КФ) на поверхности сплавов [24]. Данный метод за счет изменения параметров процесса, таких как состав и концентрация электролита, позволяет получать покрытия высокого качества с управляемой структурой, химическим и фазовым составом.

Покрытия из золь-геля также представляют интерес для обеспечения защиты магниевых сплавов от коррозии [25]. Общее название «золь-гель процесс» объединяет большую группу методов получения (синтеза) материалов из растворов, существенным элементом которых является образование геля на одной из стадий процесса. В основе наиболее известного варианта золь-гель процесса лежат процессы контролируемого гидролиза соединений – обычно алкоксидов $M(OR)_x$ (где M: Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W и др.) или соответствующих хлоридов – в водной или органической, чаще спиртовой, среде.

В настоящее время имеются данные по применению золь-геля на основе силана в качестве коррозионных и биосовместимых покрытий для магниевых сплавов. Основные преимущества использования силана в качестве антикоррозионных покрытий – гидрофобная сетка Si–O–Si, малая восприимчивость к гальваническим реакциям с Mg, хорошие адгезионные свойства, возможность химического модифицирования, малая токсичность.

Успешно проведены испытания биоразлагаемого композита на основе сплава системы Mg–6Zn–Ca и покрытия из диэтилфосфатэтилтриэтоксисилана в среде, идентичной по составу жидкости тела. Образцы с таким покрытием показали шестикратный рост коррозионной стойкости.

Имеются также данные об исследованиях покрытия из гибридного неорганогорганического фосфоната силана на магниевом сплаве AZ31B, для которого оценивали коррозионную стойкость в растворе Харрисона. В результате наблюдался незначительный прирост сопротивления коррозии для данного сплава.

Синтетические алифатические полиэфирные покрытия благодаря своим уникальным свойствам также могут рассматриваться в качестве антикоррозионных покрытий. Сами по себе биосовместимые полимерные имплантаты не нашли применения в ортопедии из-за недостаточных значений механических свойств [26]. Но тем не менее вполне возможно их использование в качестве антикоррозионного покрытия, наносимого на имплантат из магниевого сплава. Повышение коррозионных свойств в таком случае достигается за счет изоляции металла от агрессивного воздействия среды организма. Причем свойство биосовместимости полимеров в данном случае имеет решающее значение, позволяя организму лучше адаптироваться к инородному телу и уменьшая вероятность возможного иммунного ответа на введение имплантата. Помимо этого, возможность легкого модифицирования полимеров физическими, химическими или механическими способами позволяет найти им широкое применение в биомедицине.

Синтетические алифатические сложные полиэфиры – такие как полимолочная кислота (PLA), полимолочная гликолевая кислота (PLGA), поликапролактон (PCL), полиэтиленимин (PEI) – могут выполнять роль покрытий и позволяют контролировать начальную скорость разложения, так как этот параметр напрямую зависит от молекулярной массы непосредственно полимера. В частности, полимолочная кислота и полимеры на основе гликолевой кислоты, такие как PLA и PGA, уже были изучены и широко применяются в качестве антикоррозионных покрытий в ортопедической имплантации.

Заключение

Биоразлагаемые сплавы на основе Mg имеют большой потенциал применения в качестве имплантатов для нужд ортопедии. Главными преимуществами таких материалов являются их биосовместимость, а также приемлемые механические свойства – плотность и модуль упругости, сопоставимые с величинами этих параметров для костной ткани.

Однако основным фактором, сдерживающим использование магниевых сплавов в качестве материала для имплантатов, является их чрезвычайно высокая коррозионная активность в биологических жидкостях, что приводит к преждевременной потере механической прочности имплантата до момента восстановления костной ткани.

Проблема может быть решена путем подбора такого состава сплава, который обеспечивал бы высокие значения коррозионной стойкости, при этом без использования тяжелотоксичных легирующих элементов, или же за счет формирования на поверхности антикоррозионных защитных покрытий. В настоящее время имеются публикации, показывающие возможность создания таких покрытий на основе полимеров, золь-геля, а также кальций-фосфатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 157–167.
2. Мухина И.Ю. Структура и свойства новых литейных магниевых сплавов // *Литейное производство*. 2011. №12. С. 12–14.
3. Murugan R., Ramakrishna S. Development of nanocomposites for bone grafting // *Composites Science and Technology*. 2005. Vol. 65. P. 2385–2406.
4. Ye X., Tse Z.T.H., Tang G., Song G. Mechanical properties and phase transition of biomedical titanium alloy strips with initial quasi-single phase state under highenergy electropulses // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2015. Vol. 42. P. 100–115.
5. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Каблов Д.Е. Особенности структуры и жаропрочных свойств монокристаллов <001> высокорениевого никелевого жаропрочного сплава, полученного в условиях высокоградиентной направленной кристаллизации // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №4. С. 25–31.
6. Ночовная Н.А., Иванов В.И., Алексеев Е.Б., Кочетков А.С. Пути оптимизации эксплуатационных свойств на основе интерметаллидов титана // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 196–206.
7. Rashmir-Raven A.M., Richardson D., Aberman H., De Young D.J. The response of cancellous and cortical canine bone to hydroxylapatite-coated and uncoated titanium rods // *Journal of Applied Bio Materials*. 1995. Vol. 6. P. 237–242.
8. Nagels J., Stokdijk M., Rozing P.M. Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty // *Journal of Shoulder and Elbow Surgery*. 2003. Vol. 12. P. 35–39.
9. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. P. 1728–1734.
10. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S2. С. 3–10.
11. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49. P. 1696–1701.
12. Walker J., Shadanbaz S., Kirkland N.T. et al. Magnesium alloys: predicting in vivo corrosion with in vitro immersion testing // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2012. Vol. 100. P. 1134–1141.
13. Wen Z., Wu C., Dai C., Yang F. Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 488. P. 392–399.
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. Морозова Г.И., Мухина И.Ю. Наноструктурное упрочнение литейных магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr // *МирТОН*. 2011. №11. С. 3–7.

16. Мухина И.Ю. Исследование металлических систем на основе магния и разработка принципов создания коррозионностойких магниевых сплавов // МиТОМ. 2014. №1. С. 8–10.
17. Волкова Е.Ф., Мухина И.Ю. Новые материалы на магниевой основе и высокоресурсные технологии их производства // Технология легких сплавов. 2007. №2. С. 28–34.
18. Мухина И. Ю., Уридия З.П. Магний – основа сверхлегких материалов // Металлургия машиностроения. 2005. №6. С. 29–31.
19. Мухина И.Ю., Бобрышев Б.Л., Антипов В.В., Кошелев А.О., Бобрышев Д.Б. Структура и свойства сплавов системы Mg–Al–Zr при литье в кокиль и формы из ХТС // Литейное производство. 2014. №8. С. 6–10.
20. Уридия З.П., Мухина И.Ю. Закономерности взаимодействия легирующих элементов и формирование наноструктурированного состояния литейных магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №6 (54). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-1-1.
21. Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Уридия З.П. Перспективные литейные магниевые сплавы // Литейное производство. 2013. №5. С. 2–5.
22. Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Фролов А.В., Уридия З.П. Влияние легирования РЗМ на жаропрочность литейных магниевых сплавов // Металлургия машиностроения. 2014. №5. С. 34–38.
23. Фролов А.В., Мухина И.Ю., Леонов А.А., Уридия З.П. Влияние легирования редкоземельными металлами на свойства и структуру литейного магниевого сплава экспериментального состава системы Mg–Zr–Zn–Y–Nd // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №3 (39). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-3-3.
24. Казакбаева А.А. Формирование и исследование микродуговых Sr-содержащих кальций-фосфатных биопокровов на сплаве Mg-0.8 Ca // Перспективы развития фундаментальных наук: сб. науч. тр. XV Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 24–27 апреля 2018 г.) в 7 т. Томск: Изд. Дом Томского гос. ун-та, 2018. Т. 2: Химия. С. 129–131.
25. Wang D., Bierwagen G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection // Progress in Organic Coatings. 2009. Vol. 64. P. 327–338.
26. Agrawal C.M. Reconstructing the human body using biomaterials // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 1998. Vol. 50. P. 31–35.

УДК 669.715:669.884

В.В. Антипов¹, Е.А. Ткаченко¹, Д.В. Зайцев¹,
А.А. Селиванов¹, Б.В. Овсянников²

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ГОМОГЕНИЗАЦИОННОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛИТКОВ ИЗ АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА 1441

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-44-52

Приведены результаты исследования влияния температурно-временных параметров гомогенизации на структуру, фазовый состав и технологическую пластичность слитков из алюминий-литиевого сплава 1441 на основе системы Al–Li–Cu–Mg–Zr. Установлен фазовый состав гомогенизированных слитков. В структуре слитков после гомогенизации по различным режимам присутствуют вторичные микрочастицы фаз: β' (Al_3Zr), δ' (Al_3Li) и S' (Al_2CuMg). Размер частиц этих фаз составляет от 5 до 50 нм. Выбран режим двухступенчатой гомогенизации и установлен температурный интервал горячей прокатки слитков, которые рекомендованы для применения в производственных условиях металлургического завода.

Ключевые слова: алюминий-литиевые сплавы, алюминиевый сплав 1441, структура слитков, механические свойства, гомогенизация, технологическая пластичность, фазовый состав.

V.V. Antipov¹, E.A. Tkachenko¹, D.V. Zajtsev¹,
A.A. Selivanov¹, B.V. Ovsyannikov²

THE INFLUENCE OF HOMOGENIZING ANNEALING REGIMES ON THE STRUCTURAL PHASE STATE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINUM-LITHIUM ALLOY 1441 INGOTS

The article presents the results of the study of the influence of temperature-time parameters of homogenization on the structure, phase composition and technological plasticity aluminum-lithium alloy 1441 ingots based on the Al–Li–Cu–Mg–Zr system. The phase composition of homogenized ingots was observed. In the structure of ingots after homogenization in different regimes, there are secondary microparticles of the phases: β' (Al_3Zr), δ' (Al_3Li) and S' (Al_2CuMg). The particle size of these phases is from 5 to 50 nm. The two-stage homogenization regime was selected, and the temperature range of ingots hot rolling was specified, which are recommended for use in the production conditions of a modern metallurgical plant.

Keywords: Al–Li alloys, 1441 aluminum alloy, ingot structure, mechanical property, homogenizing annealing, technological plasticity, phase composition.

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

²Открытое акционерное общество «Каменск-Уральский металлургический завод» [Open Joint Stock Company «Kamensk-Uralsky metallurgical works»]; e-mail: any@kumw.ru

Введение

Алюминий-литиевые сплавы являются перспективным классом сплавов (в том числе для использования в металлополимерных композиционных материалах класса СИАЛ), отличающихся, прежде всего, низкой плотностью ($d \approx 2,47\text{--}2,59 \text{ г/см}^3$ по сравнению с $d \approx 2,78\text{--}2,87 \text{ г/см}^3$ у традиционных алюминиевых сплавов) и повышенным модулем упругости ($E \approx 78,5 \text{ ГПа}$ по сравнению с $E \approx 70\text{--}71 \text{ ГПа}$ у традиционных сплавов) при широком диапазоне значений прочности [1–7].

Однако присутствие в сплавах лития существенно ухудшает их технологичность при плавке и изготовлении деформированных полуфабрикатов в связи с повышенной растворимостью водорода и необходимостью защиты поверхности расплавов от потери лития. Кроме того, затруднена рулонная прокатка листов из большинства алюминий-литиевых сплавов – кроме сплавов 1441 и В-1469 [8, 9].

Для получения листов методом рулонной прокатки, в том числе тонких (толщиной приблизительно 0,3–0,4 мм), предназначенных для использования в слоистом металлополимерном композите, актуальна проблема выбора технологичных, деформируемых прокаткой алюминий-литиевых сплавов. Сплав 1441 обладает наиболее приемлемым комплексом прочностных и технологических характеристик. В сравнении с другим, более прочным алюминий-литиевым сплавом В-1469 (в состав которого входят добавки серебра и скандия), листы из которого (толщиной не менее 0,5 мм) можно получить также методом рулонной прокатки, сплав 1441, не содержащий добавки серебра и скандия, является более экономичным для получения листов.

При холодной прокатке рулонов из сплава 1441 на толщину менее 0,5 мм возникали значительные проблемы, связанные с многочисленными обрывами при прокатке листов из-за неоднородности структуры материала и недостаточной пластичности слитков, поэтому одной из важнейших задач была разработка температурно-временных параметров гомогенизации слитков, обеспечивающих получение оптимального структурно-фазового состояния и комплекса технологических свойств слитков.

Материалы и методы

Материалом для исследований служил отлитый в производственных условиях ОАО «КУМЗ» плоский слиток сечением 300×1100×3100 мм, полученный методом полунепрерывного литья из вакуумного миксера. Металл во время литья защищали от окисления слоем покровно-рафинирующего флюса [8, 9].

Химический состав исследованного слитка из сплава 1441 приведен в табл. 1 (соответствует требованиям ТУ1-804-402–2002), содержание водорода по твердой пробе составляло 0,4 см³ на 100 г металла.

Таблица 1

Химический состав слитка из сплава 1441

Содержание элементов*, % (по массе)										
Al	Cu	Mn	Mg	Ti	Ni	Zr	Be	Li	Na	Ga
Основа	1,7	0,05	0,8	0,05	0,06	0,11	0,04	1,8	0,001	0,001

* Примеси – менее 0,05% (по массе) каждого элемента, сумма примесей – менее 0,15% (по массе).

Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе Olympus GX 51 в соответствии с МР21-31, ММ1.2.028 и ММ1.2.085.

Электронно-микроскопические структурные исследования слитков проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа TECHAI F20 S-TWIN в соответствии с ММ1.595-17-344.

Результаты и обсуждение

Непосредственно после литья слиток подвергали отжигу (при температуре 380–420°C, выдержка 2 ч) для снижения значительных внутренних напряжений, возникающих в процессе литья при резком охлаждении слитка, которые создают опасность образования холодных трещин и даже разрушения слитков при дальнейшей резке.

Исследование структуры отожженных слитков показало, что она неоднородна (рис. 1) и состоит из дендритов твердого раствора переменного состава, между ветвей которых расположены скопления избыточных интерметаллидных фаз. Наличие неоднородной структуры, дендритной ликвации и грубых скоплений хрупких избыточных фаз затрудняет деформирование слитков, снижает их пластичность, а при значительных растягивающих напряжениях, возникающих в металле при прокатке листов из сплава 1441, может привести к появлению трещин из-за недостаточной пластичности слитков [10–13].

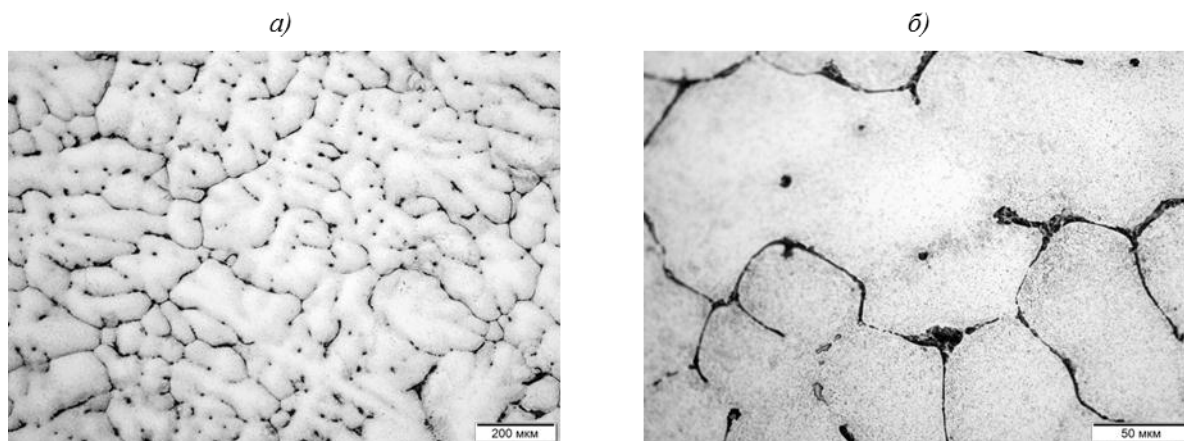


Рис. 1. Микроструктура слитка из сплава 1441, отожженного при температуре 380–420°C в течение 2 ч

Для устранения последствий неравновесной кристаллизации применяли гомогенизационный отжиг или гомогенизацию слитков.

При гомогенизационном отжиге вместе с растворением неравновесного избытка фаз происходит также гетерогенизация структуры за счет выделения из твердого раствора дисперсных частиц – алюминидов переходных металлов, вводимых в сплав в качестве элементов, – антирекристаллизаторов и/или модификаторов. В сплаве 1441, содержащем цирконий как элемент-антирекристаллизатор, в интервале температур гомогенизации и горячей деформации происходит распад пересыщенного при кристаллизации твердого раствора циркония в алюминии и образование вторичных дисперсных частиц Al_3Zr . Эти частицы оказывают значительное влияние на структуру, эксплуатационные и технологические свойства полуфабрикатов после гомогенизации и упрочняющей термической обработки [13–15].

В целях разработки оптимальных режимов гомогенизации слитков, обеспечивающих удовлетворительную технологичность полуфабрикатов при горячей деформации, исследовано влияние температурно-временных параметров гомогенизационного отжига на структурно-фазовое состояние и механические свойства слитков из сплава 1441: объемную долю частиц эвтектических избыточных фаз, размеры и плотность цирконийсодержащих вторичных дисперсоидов, сопротивление деформации и технологическую пластичность слитков в интервале температур прокатки.

В связи с тем, что при выборе температуры гомогенизации желательно избегать оплавления структурных составляющих в слитке, поскольку местное оплавление

слитка может привести к сегрегации водорода в расплавленные участки и к образованию пор и пузырей после затвердевания, что приведет к снижению свойств полуфабрикатов [16], определяли температуры ликвидус и солидус, а также температуры фазовых превращений при нагреве слитков.

Образцы для структурных исследований отбирали из центральной части отожженного слитка и подвергали гомогенизационному отжигу (в лабораторных условиях) по режимам, приведенным в табл. 2.

Таблица 2

Режимы гомогенизационного отжига образцов из слитков сплава 1441

Условный номер образца	Режим гомогенизации		Условия нагрева до температуры гомогенизации	Условия охлаждения с температуры гомогенизации
	температура, °C	продолжительность выдержки, ч		
Одноступенчатая гомогенизация				
1	400–450	4–8	Загрузка в печь при температуре 200°C, далее нагрев со скоростью не более 50°C/ч до температуры гомогенизации	Охлаждение в воде при 20–40°C
2	500–550	14–20		
3	520–570	20–24		
4	520–570	20–24		Охлаждение с печью до 200°C, далее на воздухе
Двухступенчатая гомогенизация				
5	1 ступень: 400–450 2 ступень: 500–550	4–8 ч+14–20 ч	Загрузка в печь при температуре 200°C, далее нагрев со скоростью не более 50°C/ч до температуры 1 ступени, выдержка, затем нагрев с печью до температуры 2 ступени	Охлаждение в воде при 20–40°C
6	1 ступень: 400–450 2 ступень: 500–550	4–8 ч+14–20 ч		Охлаждение с печью до 200°C, далее на воздухе

Выбор температурно-временных параметров гомогенизационного отжига осуществляли, принимая во внимание, что скорость диффузии легирующих элементов в алюминии, а следовательно, полнота растворения избыточных эвтектических фаз и степень устранения внутрикристаллитной ликвации возрастают с повышением температуры, увеличением длительности нагрева слитков до заданной температуры и продолжительности выдержки при температуре гомогенизации [10, 13].

Для оценки влияния различных режимов гомогенизации на полноту растворения первичных эвтектических фаз в слитке и исключения из расчетов объемной доли мелких вторичных эвтектических частиц, выделяющихся из пересыщенного твердого раствора в процессе медленного охлаждения слитка с печью, образцы 1, 2, 3 и 5 с температуры гомогенизации охлаждали в воде при 20–30°C. Это позволило зафиксировать структурное состояние слитка при температуре гомогенизации и увеличить точность определения объемной доли первичных эвтектических фаз, нерастворившихся при гомогенизационных отжигах.

В целях определения точек ликвидус и солидус сплава 1441 проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) в процессе нагрева образцов, вырезанных из центральной зоны отожженного слитка (температура отжига 380–420°C, продолжительность выдержки 2 ч)*.

Из данных полученной термограммы установлено, что температура начала оплавления сплава (точка солидус) равна 573°C. В то же время на термограмме обнаружен эндотермический пик в интервале температур 530–550°C, свидетельствующий об интенсивном растворении в указанном интервале фазовых составляющих сплава – первичных неравновесных эвтектик, расположенных главным образом на границах дендритных ячеек.

* Дифференциально-термический анализ проведен сотрудниками ФГУП «ВИАМ» Ю.В. Лощининым и С.И. Пахомкиным.

С учетом погрешности определения температуры ($\pm 10^\circ\text{C}$) по объему печей, предназначенных для проведения гомогенизационного отжига слитков из алюминиевых сплавов на отечественных металлургических заводах, в целях исключения появления пережога в структуре слитков из сплава 1441, максимальную температуру гомогенизационного отжига ограничивали 550°C .

Эффективность режима гомогенизации оценивали по изменению объемной доли нерастворившихся эвтектических составляющих после гомогенизационного нагрева (рис. 2 и 3). Видно, что наиболее полное растворение избыточных первичных эвтектических фаз, расположенных главным образом в виде прослоек между ветвями дендритов в слитке, происходит при гомогенизации по режимам 3 и 4 (при $520\text{--}570^\circ\text{C}$ в течение 20–24 ч), а также по двухступенчатым режимам 5 и 6 (при $400\text{--}450^\circ\text{C}$, 4–8 ч + $500\text{--}550^\circ\text{C}$, 14–20 ч) по сравнению с образцами, подвергнутыми одноступенчатой гомогенизации по режиму 2 при $500\text{--}550^\circ\text{C}$ в течение 14–20 ч.

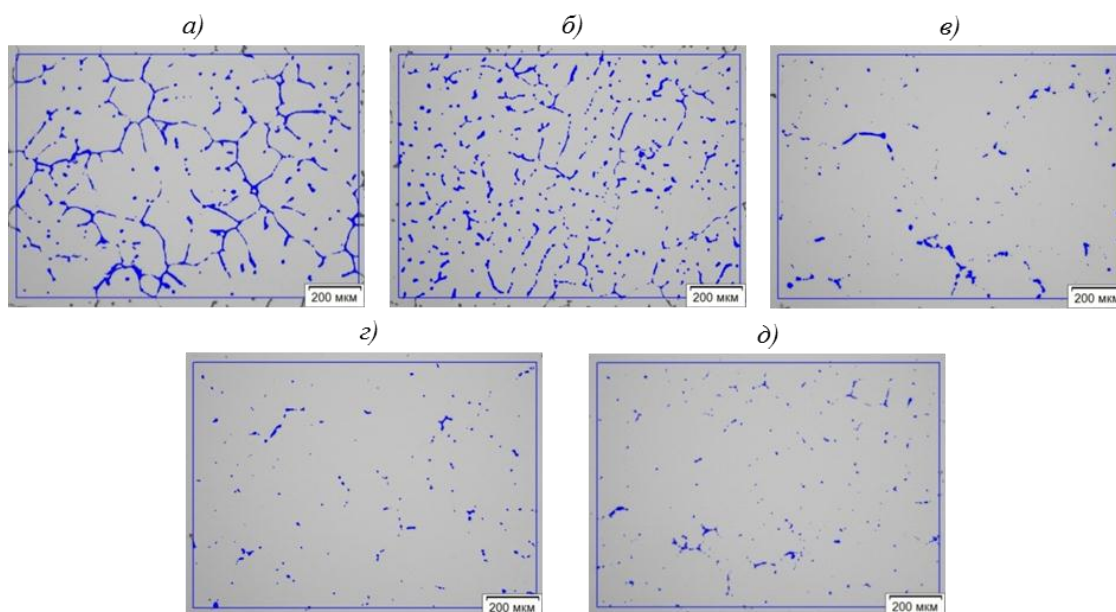


Рис. 2. Количественное определение объемной доли эвтектических фаз в слитке из сплава 1441 после гомогенизации по различным режимам (охлаждение в воде), приведенным в табл. 2: *а* – отжиг (при $380\text{--}420^\circ\text{C}$, 2 ч) без гомогенизации (4,2); *б* – 1 (3,95); *в* – 2 (1,1); *г* – 3 (1,0); *д* – 5 (0,9); в скобках приведена объемная доля фаз (в % (объемн.)), оставшихся в слитках после гомогенизации

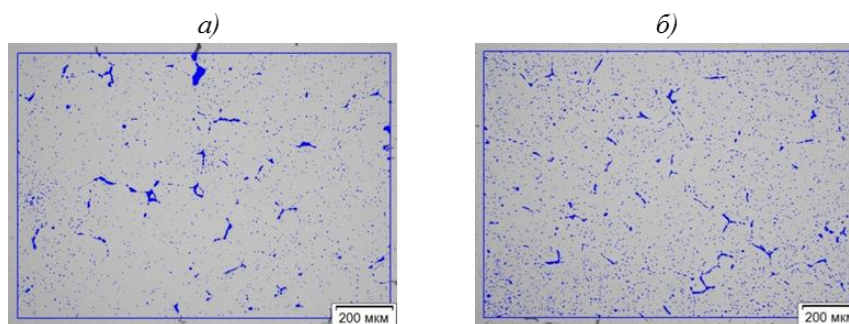


Рис. 3. Количественное определение объемной доли эвтектических фаз в слитке из сплава 1441 после гомогенизации по одно- и двухступенчатому режимам (охлаждение с печью), приведенным в табл. 2:

а – 4 (1,25); *б* – 6 (1,9); в скобках приведена объемная доля фаз (в % (объемн.)), оставшихся в слитках после гомогенизации

Объемная доля нерастворившихся фаз уменьшается с 4,2% (объемн.) в негомогенизированном слитке до 0,9–1,1% в гомогенизированных образцах. Большое количество избыточных фаз, обнаруженное в образцах 4 и 6 (рис. 3), связано с выделением вторичных мелкодисперсных частиц (S-фазы) при распаде твердого раствора в процессе медленного охлаждения этих образцов с температуры гомогенизации.

Для определения фазового состава слитков после различных режимов гомогенизации проведено исследование их тонкой структуры методом электронной микроскопии.

Электронно-микроскопические изображения выделений дисперсоидов (Al_3Zr) и частиц δ' -фазы и S' -фазы после различных режимов гомогенизации приведены на рис. 4–7.

Методом аналитической просвечивающей электронной микроскопии установлено, что в структуре слитков из сплава 1441, подвергнутых гомогенизации по различным режимам, присутствуют вторичные микрочастицы фаз: β' (Al_3Zr), δ' (Al_3Li) и S' (Al_2CuMg). Размер частиц этих фаз зависит от режима гомогенизации и составляет от 5 до 50 нм.

Следует отметить, что в структуре исходного негомогенизированного слитка наблюдаются в основном микрочастицы S-фазы, цирконийсодержащий дисперсоид (β' -фаза) не обнаружен (рис. 4). По мере повышения температуры и продолжительности гомогенизации растет размер и увеличивается число частиц β' (Al_3Zr) сферической формы (рис. 5–7, табл. 3).

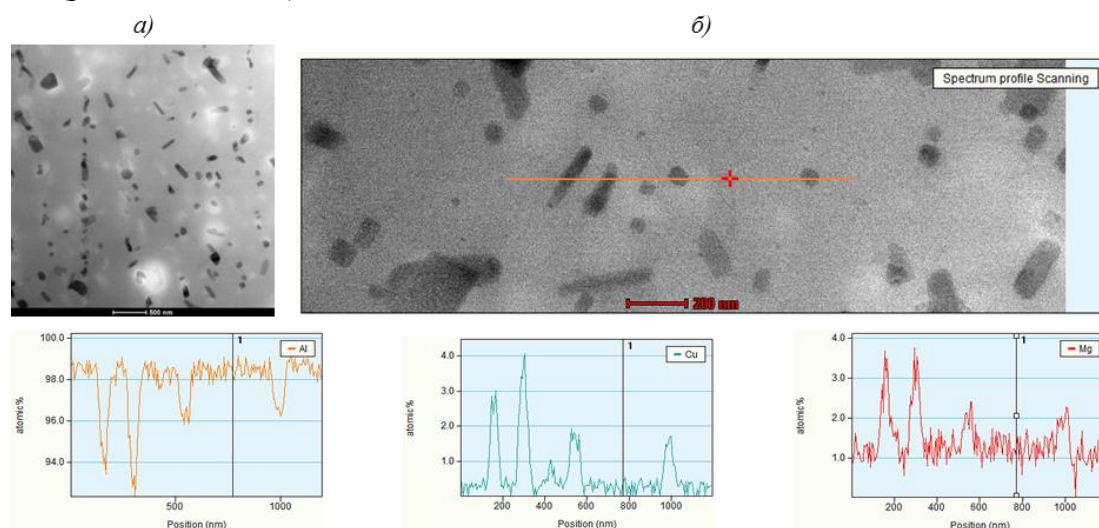


Рис. 4. Исследование микроструктуры негомогенизированного слитка из сплава 1441 методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии:

a – светлопольное изображение; *б* – светлопольное изображение микрочастиц S-фазы с профилями распределения элементов вдоль линии сканирования

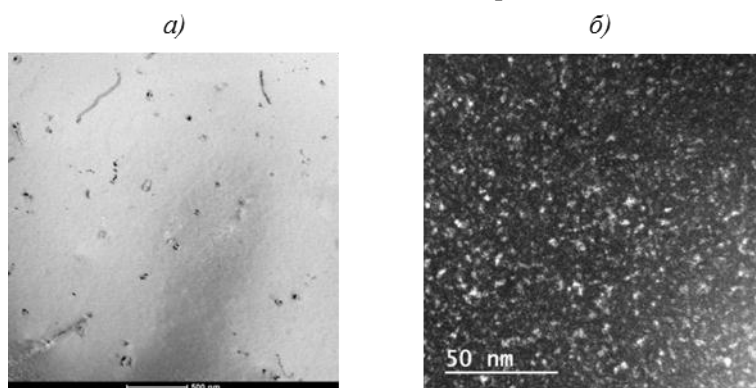


Рис. 5. Исследование методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры слитка из сплава 1441, гомогенизированного по режиму 1 (охлаждение в воде):

a – светлопольное изображение выделений частиц дисперсоидов β' (Al_3Zr); *б* – темнопольное изображение микрочастиц δ' -фазы

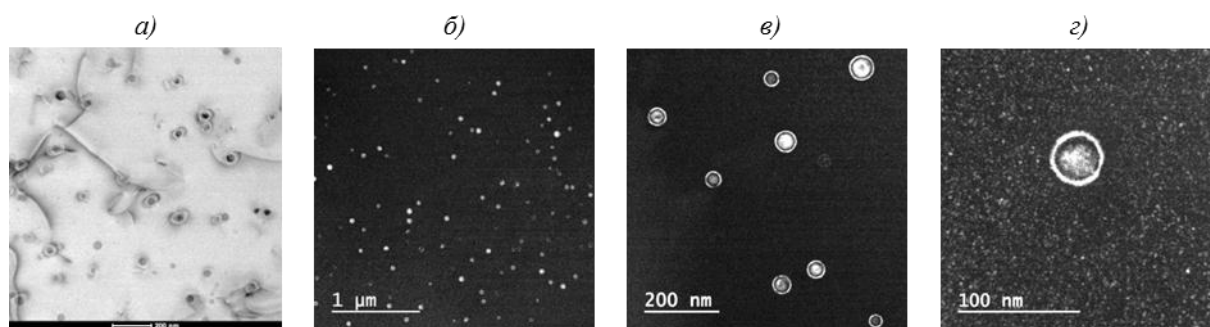


Рис. 6. Исследование методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры слитка из сплава 1441, гомогенизированного по режиму 4 (охлаждение с печью):

a – светлопольное изображение границы зерен и выделений частиц дисперсоидов β' (Al_3Zr) и дислокаций; *б–г* – темнопольное изображение микрочастиц δ' -фазы и дисперсоидов

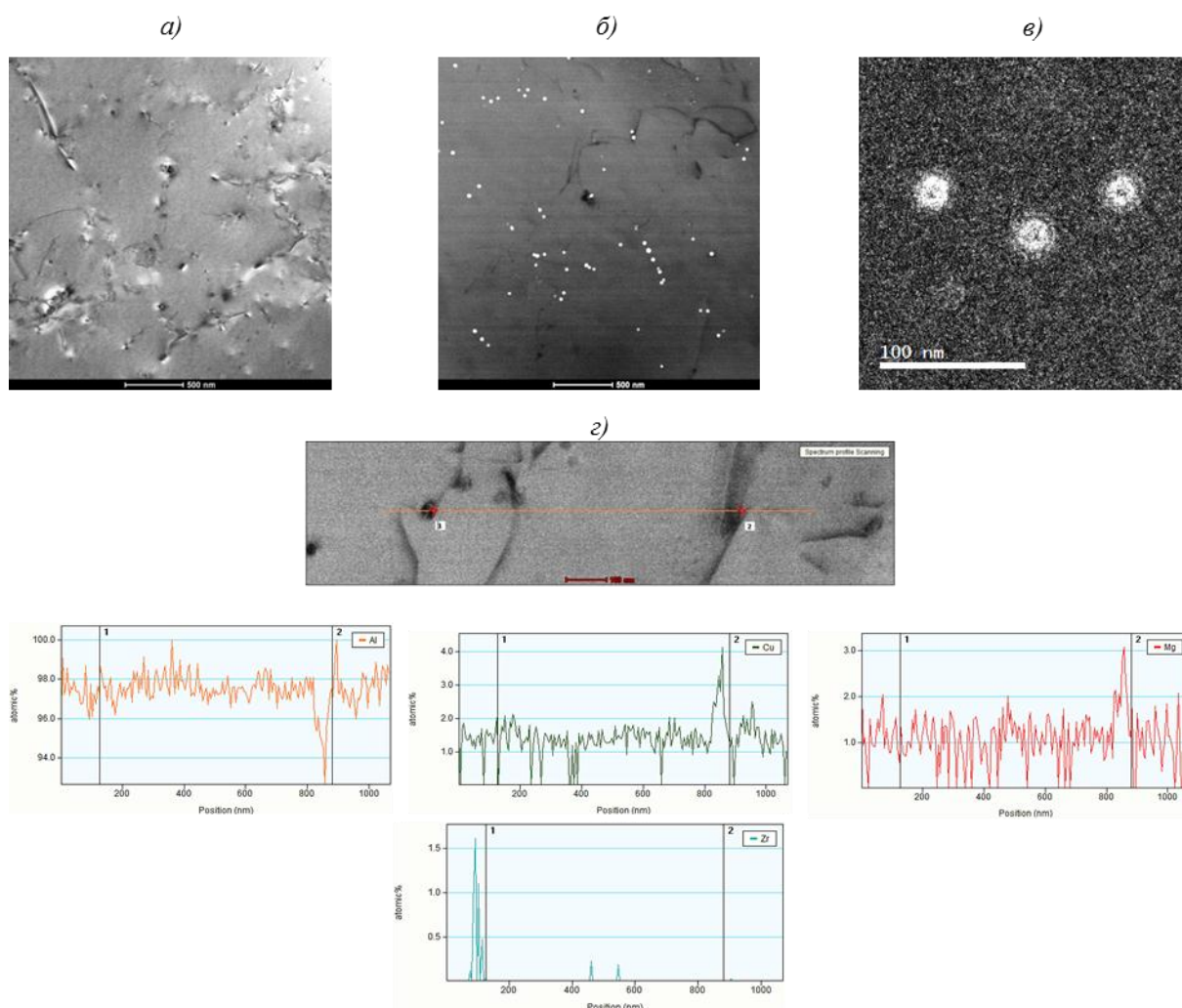


Рис. 7. Исследование методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры слитка из сплава 1441, гомогенизированного по режиму 6 (охлаждение с печью):

a – светлопольное изображение выделений частиц S' -фазы и дисперсоидов β' (Al_3Zr) на дислокациях; *б, в* – темнопольные изображения микрочастиц дисперсоидов β' (Al_3Zr) и δ' -фазы; *г* – светлопольное изображение микрочастиц β' - (1) и S' -фаз (2) с профилями распределения элементов вдоль линии сканирования

Таблица 3

**Средний размер и плотность частиц дисперсоидов ($\text{Al}_3\text{Zr}+\delta'$)
в слитке из сплава 1441 после гомогенизации по различным режимам**

Условный номер образца	Режим гомогенизации	Средний размер частиц*, нм	Плотность распределения $\rho \cdot 10^{-10}, 1/\text{см}^3$
1	Отжиг при 380–420°C, 2 ч (без гомогенизации)	Частицы отсутствуют	
2	400–450°C, 4–8 ч	5–10	0,6
3	500–550°C, 14–20 ч	25–31 (37)	1,66
4	520–570°C, 20–24 ч	36–45 (44–50)	12,1
5	400–450°C, 4–8 ч+500–550°C, 14–20 ч	25–32 (35–39)	5,9

* В скобках указан размер дисперсоида β' (Al_3Zr) с оболочкой из фазы δ' (Al_3Li).

Характерной особенностью дисперсоида в сплаве 1441, как и в других алюминий-литиевых сплавах [8], является его «композиционное» строение – сердцевина представляет собой фазу Al_3Zr , окруженную плотной оболочкой δ' -фазы (рис. 6, в, г и рис. 7, в). Количество и размер микрочастиц вторичных дисперсоидов, так же как и объемная доля первичных эвтектических частиц в слитках, оказывают заметное влияние на технологическую пластичность сплава при последующей деформации.

Установлено, что по уровню технологической пластичности слитка (относительного удлинения и сужения) в интервале температур 420–470°C преимущество обеспечивает двухступенчатый режим гомогенизации. Незначительное уменьшение технологической пластичности (по сравнению с двухступенчатым режимом) отмечается в слитке после одноступенчатой гомогенизации при 520–570°C в течение 20–24 ч. Структура этих образцов характеризуется наименьшим содержанием объемной доли первичных неравновесных эвтектических фаз, не растворившихся при гомогенизации, по сравнению с образцами, подвергнутыми одноступенчатой гомогенизации по режиму: 500–550°C в течение 14–20 ч (табл. 3).

Различия в структуре слитков по размеру частиц дисперсоидов – композиционных частиц $\text{Al}_3\text{Zr}+\delta'$ (Al_3Li) и их количеству, обнаруженные при электронно-микроскопическом исследовании после гомогенизации по различным режимам (табл. 3), не оказали заметного влияния на технологическую пластичность слитка при повышенных температурах (табл. 4).

Таблица 4

**Влияние режима гомогенизации на технологическую пластичность
слитка из сплава 1441 при повышенных температурах**

Температура испытания, °C	Значения механических свойств при режиме гомогенизации								
	520–570°C, 20–24 ч			500–550°C, 14–20 ч			400–450°C, 4–8 ч+ +500–550°C, 14–20 ч		
	σ_B , МПа	δ_5	ψ	σ_B , МПа	δ_5	ψ	σ_B , МПа	δ_5	ψ
		%			%			%	
360	44	58	97	49	56	95	40	90	97
380	39	70	97	43	60	95	31	98	97
400	35	93	96	33	64	96	28	105	98
420	30	110	97	31	77	98	27	115	98
440	28	115	97	26	77	98	21	122	99
460	26	120	98	23	82	99	20	125	99
480	20	100	97	20	90	97	20	125	99
500	15	100	90	19	76	85	18	115	95

Однако больший размер и более высокая плотность дисперсоидов, выделившихся при гомогенизации слитков из сплава 1441 по одноступенчатому режиму 3 (табл. 3), может привести к повышению сопротивления холодной деформации и снижению пластичности

материала по сравнению с материалом, который подвергался двухступенчатой гомогенизации (табл. 4). Кроме того, плотная оболочка из частиц δ' -фазы, окружающая частицы дисперсоида Al_3Zr , при холодной деформации в процессе изготовления листов может быть причиной неоднородности (слоистости) структуры деформированных полуфабрикатов.

Заключения

Установлено, что наиболее высокие показатели технологической пластичности плоских слитков из сплава 1441 обеспечивает применение двухступенчатого режима гомогенизации по сравнению с одноступенчатыми режимами.

Гомогенизированные слитки имеют следующий фазовый состав: α -твердый раствор алюминия, вторичные частицы β' (Al_3Zr), δ' (Al_3Li) и S' (Al_2CuMg). Размер частиц этих фаз зависит от режима гомогенизации и составляет от 5 до 50 нм.

По результатам исследования влияния температурно-временных параметров нагрева на структуру, фазовый состав и температуры фазовых превращений в слитках из сплава 1441, а также их влияния на характеристики технологической пластичности, разработан режим двухступенчатой гомогенизации (400–450°C, 4–8 ч + 500–550°C, 14–20 ч) и установлен температурный интервал горячей прокатки слитков (390–460°C).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
2. Каблов Е.Н. ВИАМ: продолжение пути // Наука в России. 2012. №11. С. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
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. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2107-9140-2017-0-S-186-194.
6. Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Шестов В.В., Сидельников В.В. Слоистые гибридные материалы на основе листов из алюминий-литиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 212–224. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-212-224.
7. Илларионов Э.И., Колобнев Н.И., Горбунов П.З. Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2001. 187 с.
8. Грушко О.Е., Овсянников Б.В., Овчинников В.В. Алюминиево-литиевые сплавы: металлургия, сварка, материаловедение. М.: Наука, 2014. 206 с.
9. Комаров С.Б., Можаровский С.М., Овсянников Б.В., Макаров Г.С., Грушко О.Е. Защита и рафинирование алюминий-литиевых сплавов флюсами // Цветные металлы. 1995. №10. С. 57–60.
10. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1978. 392 с.
11. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 639 с.
12. Альтман М.Б., Андреев Г.А., Балахонцев Г.А. и др. Плавка и литье алюминиевых сплавов: справочник. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Металлургия, 1983. 351 с.
13. Вахромов Р.О., Ткаченко Е.А., Лукина Е.А., Селиванов А.А. Влияние гомогенизационного отжига на структуру и свойства слитков из сплава 1933 системы Al-Zn-Mg-Cu // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №11. Ст. 01. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 14.01.2019) DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-1-1.
14. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2010. 511 с.
15. Prasad N.E., Gokhale A.A., Wanhill R.J.H. Aluminum-Lithium Alloys, Processing, Properties, and Applications. Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2014. 531 p.
16. Добаткин В.И., Габидуллин Р.М., Колачев Б.А., Макаров Г.С. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах. М.: Металлургия, 1976. 264 с.

УДК 621.792

*Л.Л. Краснов¹, З.В. Кирина¹, М.А. Венедиктова¹, Я.А. Брык¹***ОПРОБОВАНИЕ ЛЕНТОЧНОГО ГЕРМЕТИКА
ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦИИ СЪЕМНЫХ КОНСТРУКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,
РАБОТОСПОСОБНЫХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ -60 ДО +180°C**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-53-60

Приведено краткое описание процесса изготовления ленточного герметика. Определены физико-механические свойства ленточного герметика, исследована зависимость способа формирования стыка ленточного герметика при сборке герметизируемых отсеков. Определены относительная и остаточная деформации ленточного герметика. Проведена оценка степени прилегания герметика к сопрягаемым поверхностям в различных сочетаниях материалов: «алюминий–ПКМ» с однорядным и двухрядным болтовыми креплениями, «алюминий–органическое стекло» с двухрядным болтовым соединением.

Ключевые слова: ленточный герметик, кремнийорганический эластомер, гидрофобизирующая жидкость, физико-механические свойства, относительная деформация сжатия, болтовое соединение.

*L.L. Krasnov¹, Z.V. Kirina¹, M.A. Venediktova¹, Ya.A. Bryk¹***APPROBATION OF TAPE SEALANT
FOR SEALING REMOVABLE CONSTRUCTIVE ELEMENTS OPERABLE
AT TEMPERATURES FROM -60 TO +180°C**

The short description of process of manufacturing of tape sealant is provided in article. Physicomechanical properties of tape sealant are defined, have been defined, dependence of way of forming of joint of tape hermetic has been investigated at assembly of pressurized compartments. Relative deformation at compression of hermetic tape, residual relative deformation after compression is established. Degree of fit of the tape sealant to interfaced surfaces in different combinations of materials: «aluminum–PCM» with two-row and single-row bolted, «aluminum–organic glass» with two-row bolted.

Keywords: tape sealant, silicone elastomer, hydrophobic liquid, physicomechanical properties, relative compressive strain, bolted connection.

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 ряде случаев для обеспечения герметичности в соединениях деталей машин применяют герметизирующие материалы или герметики. Основные требования, предъявляемые к указанным материалам, – эластичность, высокая прочность и низкая остаточная деформация. В зависимости от типа применяемого полимера герметики подразделяются на вулканизирующиеся (отверждающиеся) и невулканизирующиеся (неотверждающиеся), представляющие собой пасты или мастики [1–14].

При применении герметизирующих материалов для уплотнения длинномерных нерегламентированных зазоров возникают значительные технологические трудности.

Как вулканизирующийся, так и невысыхающие герметики не способны обеспечить равномерность уплотнения, ввиду неравномерности прохождения вулканизационных или реологических процессов в процессе их нанесения на рабочие поверхности значительной протяженности. Применение для этой цели резин приводит к большим технологическим сложностям при изготовлении длинномерных эластомерных заготовок.

Для ликвидации указанных недостатков перспективным представляется применение так называемого ленточного герметика. Он представляет собой предварительно вулканизованный герметик, сформированный в заготовку в виде лены на специальном агрегате. Это позволяет равномерно нанести однородный герметизирующий слой в уплотняемый нерегламентированный зазор и обеспечить достаточную прочность соединения за счет повышенной прочности материала. При этом достигается высокая надежность уплотняемого соединения вследствие стабильности толщины герметизирующего слоя и высокой однородности его химического состава, а также стабильности физических и механических свойств. Кроме того, возможные отклонения в нерегламентируемых зазорах сопрягаемых деталей устраняются путем нанесения тонкого компенсационного слоя ($\sim 0,1$ мм) герметика на одну из сопрягаемых поверхностей.

На практике наиболее распространенным видом герметизации отсеков на основе пастообразных составов является жесткое болтовое или клепаное соединение (рис. 1). В такой схеме уплотнение представляет собой пакет из двух пластин, соединенных однородным болтовым или клепаным швом, между которыми нанесен герметик в виде пасты.



Рис. 1. Общий вид герметизации отсеков

В зависимости от температурного интервала работоспособности, для уплотнения можно применять герметики на основе полимеров различного химического строения. Так, фирма Dowdy Seals в качестве герметизирующих прокладок предлагает применять заготовки на основе бутадиен-нитрильного каучука для изделий, работающих в интервале температур от -26 до $+90^{\circ}\text{C}$; на рабочую температуру от -50 до $+200^{\circ}\text{C}$ предлагается герметик на основе фторкремнийорганического каучука [15–18].

Цель данной работы – исследование характеристик ленточного герметика при его применении в составе конструктивно-подобных образцов, в максимальной степени приближенных к конкретным вариантам уплотнительных узлов авиационной техники.

Материалы и методы

С учетом того, что в современных условиях авиационные материалы длительно работают на воздухе при температурах от -60 до $+(180\div 200)^{\circ}\text{C}$, перспективным ленточным герметиком для применения является материал на основе низкомолекулярного силоксанового каучука.

Исследуемый в данной работе ленточный герметик является новым технологичным материалом и представляет собой однослойный вулканизованный резиноподобный материал, сформированный в виде полотна размером 300×2000 мм, толщиной от $0,4$ до $3,5$ мм. Общий вид ленточного герметика приведен на рис. 2.



Рис. 2. Общий вид ленточного герметика

Изготовление полотна ленточного герметика производили путем протяжки пастообразной композиции на основе кремнийорганического эластомера типа СКТН между двумя цилиндрическими валками, изолированными между собой пленочными прокладками. Толщина ленточного герметика обеспечивалась заданным калиброванным зазором.

Определение эксплуатационных свойств ленточного герметика на основе низкомолекулярного силоксанового каучука проводили на конструктивно-подобных образцах в соответствии с принятой технологической последовательностью операций, в ходе которых определяли деформационные характеристики, качество прилегания к сопрягаемым поверхностям, а также исследовали способы образования стыков элементов лент и физико-механические свойства полимерного материала.

Образцы для испытаний изготавливали на одном составе по единому отработанному технологическому процессу, включающему следующие операции:

- подготовка установки к работе;
- изготовление навески пасты;
- формование ленточного полотна;
- довулканизация отформованного ленточного полотна на стеллажах в комнатных условиях без дополнительного нагрева;
- изготовление конструктивно-подобных образцов для испытаний.

Результаты

Изучение возможности применения ленточного герметика для герметизации съемных конструктивно-подобных образцов

Исследуемые в данной работе системы планируется применять для герметизации воздушных отсеков изделий авиационной техники. В конструкцию герметизируемых отсеков необходимо закладывать зазор, величина которого рассчитывается исходя из толщины применяемого ленточного герметика и деформации при сжатии 30–60%.

Для проведения экспериментальной работы использовали четыре типа конструктивно-подобных образцов, имитирующих сопрягаемые поверхности отсеков:

- пакет из двух пластин – металл (алюминий, покрытый грунтовкой)+ПКМ+ленточный герметик с двухрядным болтовым соединением;
- пакет из двух пластин – металл (алюминий, покрытый грунтовкой)+органическое стекло+ленточный герметик с двухрядным болтовым соединением;
- пакет из двух пластин – металл (алюминий, покрытый грунтовкой)+ПКМ+ленточный герметик с однорядным болтовым соединением;
- пакет из двух пластин – металл+металл (алюминий, покрытый грунтовкой)+пастообразный герметик, алюминиевые пластины соединены однорядным болтовым соединением.

Указанные варианты конструктивно-подобных образцов выбраны как с учетом моделирования типовых длинномерных уплотнительных соединений, так и с учетом максимальной реализации эксплуатационных характеристик силиконовых эластомеров. Последний пакет приведен для сравнения – в качестве наиболее распространенного варианта герметизации соединений.

Перед сборкой ленточный герметик нарезают на заготовки требуемой ширины и длины. Нарезанные заготовки укладывают на одну из формируемых сопрягаемых поверхностей путем приклейки на шпательный герметик, предварительно нанесенный на рабочую поверхность заготовки толщиной ~0,1 мм. Перед установкой ленточного герметика в сопрягаемые поверхности пакета, состоящего из двух пластин, проводят замер толщины ленточного герметика по длине и определяют ее среднее значение.

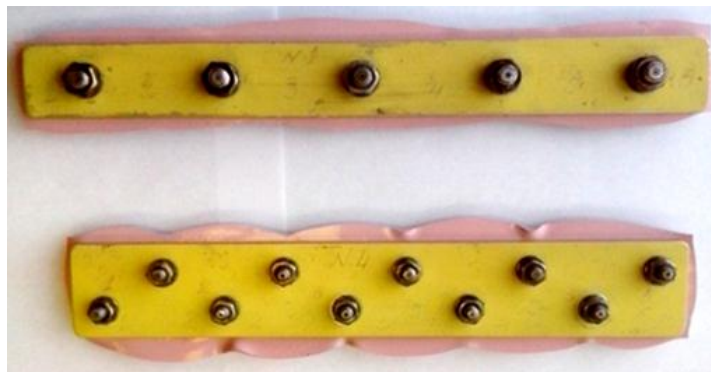


Рис. 3. Образцы ленточного герметика с однорядным и двухрядным болтовым соединением

На образце из ленточного герметика через отверстия в пластине размечали и пробивали отверстия нужного диаметра под крепежные элементы. Далее производили сборку пакета вручную с помощью кольцевого ключа. Внешний вид конструктивно-подобных элементов представлен на рис. 3 и 4.



Рис. 4. Вид образцов ленточного герметика с органическим стеклом

В процессе исследования на всех типах образцов определены:

- степень прилегания ленточного герметика к герметизируемой поверхности при заданной степени сжатия;
- исходная толщина ленточного герметика;
- общая толщина пакета;
- толщина пакета с лентой в напряженном (сжатом) состоянии;
- толщина ленточного герметика после снятия нагрузки;
- расчетная относительная деформация ленточного герметика в процессе сжатия;
- расчетная остаточная деформация в ленточном герметике после снятия нагрузки.

Первый замер толщины пакета был выполнен в шести точках. Через промежуток времени от 6 до 24 ч проведена подтяжка болтов и повторный замер толщины пакета с ленточным герметиком. В процессе выполнения работы после подтяжки болтовых соединений произведено пять замеров толщин первого варианта каждого пакета и четыре замера толщин второго, третьего и четвертого вариантов каждого пакета с ленточным герметиком.

По окончании измерений пакеты разбирали и замеряли толщину герметика после испытаний в шести точках с определением среднего значения. Далее проведен расчет относительной деформации сжатия ленточного герметика в каждом пакете.

Расчет значений относительной деформации сжатия лент из герметика вычисляли по формуле

$$E_{сж}=[(\delta_0-\delta_1)/\delta_1]\cdot 100\%, \quad (1)$$

где δ_0 – исходная толщина герметика (среднее значение по шести точкам), мм; δ_1 – толщина герметика под давлением, мм.

Расчет значений относительной остаточной деформации сжатия лент из герметика вычисляли по формуле

$$E_{ост}=[(\delta_0-\delta_2)/\delta_0]\cdot 100\%, \quad (2)$$

где δ_0 – исходная толщина герметика, мм; δ_2 – толщина герметика после сжатия, мм.

Прилегание герметика к сопрягаемой поверхности на образцах с органическим стеклом определяли визуально.

Результаты испытаний образцов ленточного герметика показали одинаковый характер деформации при сжатии. Результаты испытаний конструктивно-подобных образцов с применением экспериментальной партии ленточного герметика приведены в табл. 1 (расчет значений параметров $E_{сж}$ и $E_{ост}$ выполнен по формулам (1) и (2)).

Таблица 1

**Результаты испытаний конструктивно-подобных образцов
с применением экспериментальной партии ленточного герметика**

Тип пакета	Общая толщина пакета, мм	Исходная толщина герметика, мм	Толщина пакета под давлением, мм	Толщина герметика под давлением, мм	Толщина герметика после сжатия, мм	$E_{ост}$	$E_{сж}$
						%	
Двухрядный (металл+ПКМ+ленточный герметик)	14,41	1,38	13,62	0,88	1,36	1,47	56,8
Двухрядный (металл+оргстекло+ ленточный герметик)	14,55	1,40	13,80	0,90	1,38	1,45	55,5
Однорядный (металл+ПКМ+ленточный герметик)	14,41	1,38	13,76	0,93	1,37	0,73	48,4
Однорядный (металл+металл+пастооб- разный герметик)	12,50	1,35	11,70	0,84	–	–	60,7

Проведенные испытания четырех типов конструктивно-подобных образцов на определение деформации сжатия и прилегания к сопрягаемым поверхностям показали следующие результаты:

- все образцы имели полное прилегание к сопрягаемым поверхностям при свинчивании пакетов болтовыми соединениями с усилием в момент затяжки – от 400 до 550 Н·см;
- образцы из всех партий ленточного герметика обладали эластичностью, не трескивались и показали значения относительной деформации сжатия – от 48,4 до 60,7%;

- наибольшую относительную деформацию сжатия 60,7% показали образцы пастообразного герметика в пакете «металл+металл+пастообразный герметик» с однорядным болтовым соединением;
- наименьшую относительную деформацию сжатия 48,4% показали образцы ленточного герметика в пакете «металл+ПКМ+ленточный герметик» с однорядным болтовым соединением;
- относительная остаточная деформация сжатия составила – от 0,73 до 1,47%;
- композиции образцов всех четырех типов имели удовлетворительные показатели внешнего вида – на поверхности отсутствуют наплывы, раковины, посторонние включения, структура поперечных и продольных срезов лент монолитна;
- установлено, что ленточный герметик обладает высокой эластичностью, при сжатии до 60,7% с усилием в момент затяжки 400–550 Н·см материал после сжатия и деформации не имеет механических повреждений и трещин в зонах контакта и вокруг отверстий, т. е. контакт сопрягаемых поверхностей не имеет механических повреждений и трещин;
- все испытанные образцы композиций ленточного герметика при сжатии в пакетах пластин в течение от 2 до 5 сут после демонтажа не имели механических повреждений и трещин в зонах отверстий (рис. 5);
- в образцах с применением пастообразного герметика толщина не регламентируется и может изменяться в широком диапазоне, что затрудняет оценку.



Рис. 5. Вид образцов ленточного герметика после демонтажа

Изучение влияния способа укладки ленточного герметика на его прочностные характеристики

В технологическом процессе при герметизации сопрягаемых поверхностей конструктивных элементов отсеков особое внимание уделялось приклейке и формированию стыков лент. При укладке герметизирующих лент на сопрягаемые поверхности в зависимости от формы, габаритов, конструктивной сложности отсеков возникает необходимость выполнить стыки заготовок ленточного герметика путем последовательного соединения различных по длине отрезков лент. Работоспособность и эффективность такого стыка зависит от качества сборки и выполнения стыков. Конструктивные стыки из ленточного герметика возможно выполнить несколькими способами. Для экспериментального опробования выбраны варианты стандартных стыков ленточного герметика, схемы которых представлены на рис. 6.

Технологический процесс формирования стыка лент состоит из следующих операций:

- обрезка стыковых концов лент в зависимости от выбранного способа;
- обезжиривание мест склеивания концов;
- укладка заготовок ленты на поверхности приспособления, имитирующего герметизирующий разъем;
- приготовление навески шпательного герметика и его нанесение на стыкуемые поверхности;
- соединение стыковых концов лент и установка ответной детали приспособления через разделительный слой, довулканизация;

- разборка приспособления и обрезка технологического облоя;
- измерение толщины стыка образцов и проведение испытаний.

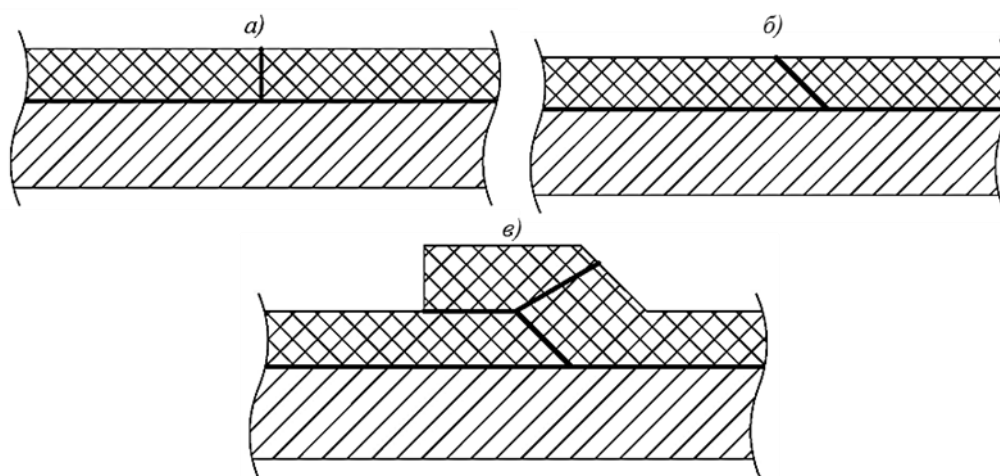


Рис. 6. Схема конструктивных стыков ленточного герметика: встык (а), с наклонным срезом (б) и внахлест (в)

Результаты испытания образцов с вариантами устройства стыков ленточного герметика приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытаний образцов с различными вариантами устройства стыков ленточного герметика

Условный номер образца	Внахлест			С наклонным срезом			Встык		
	δ , МПа	ϵ , %	Характер разрушения	δ , МПа	ϵ , %	Характер разрушения	δ , МПа	ϵ , %	Характер разрушения
1	3,7	205	По герметику	3,3	205	По герметику	3,1	207	По герметику
2	3,0	209	По герметику	3,5	237	По герметику	3,4	209	По герметику
3	3,2	215	По герметику	3,5	221	По герметику	3,0	205	По стыку
4	3,5	210	По герметику	3,6	216	По герметику	3,6	210	По герметику
5	3,4	217	По герметику	3,4	224	По герметику	3,3	204	По стыку
Средние значения	3,4	211	–	3,5	221	–	3,3	207	–

Анализ результатов испытаний показал, что предел прочности материала в местах стыков полностью соответствует показателям исходного материала. Испытания показали, что соединения внахлест и с наклонным срезом имеют 100%-ное разрушение не по стыку, а по ленточному герметику.

Обсуждение и заключения

Изготовлены четыре типа конструктивно-подобных образцов, имитирующих соприкасаемые поверхности отсеков, с применением экспериментальной партии ленточного герметика на основе низкомолекулярного силикоанового каучука.

Отработана технология установки ленточного герметика в длинномерные конструктивно-подробные образцы различных типов. Определены относительная деформация герметика при сжатии ленты и относительная остаточная деформация после сжатия.

Установлено, что ленточный герметик обладает высокой эластичностью, вследствие чего не имеет механических повреждений и трещин даже в зонах с повышенными

механическими нагрузками (вокруг отверстий стяжных болтов, неровностей в зазорах и т. д.), т. е. на участках сопрягаемых поверхностей с повышенной нагрузкой при сжатии. Установлено, что в выбранных вариантах степень прилегания по сопрягаемым поверхностям составляет 100%.

Исследовано влияние вариантов стыков конструктивно-подобных образцов с применением ленточного герметика на прочность соединения и установлено, что оптимальные стыковые соединения – это варианты внахлест и с наклонным срезом.

Таким образом, примененные варианты герметизации исследованных конструктивно-подобных образцов показали высокую эффективность уплотнения. Полученные в работе результаты испытаний могут быть использованы при изготовлении уплотнений для длинномерных воздушных отсеков в деталях и узлах авиационной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
4. Швецов Г.В., Акимов Д.У., Барышникова М.Д. Технология переработки пластических масс. М.: Химия, 1988. 512 с.
5. Мак-Келви Д.М. Переработка полимеров. Пер. с англ. М.: Химия, 1965. 444 с.
6. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резин. М.: Химия, 1978. С. 321–327.
7. Крыжановский В.К., Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, материалы. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
8. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2004. 464 с.
9. Савенкова А.В., Чурсова Л.В., Елисеев О.А., Глазов П.А. Герметики авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 40–43.
10. Елисеев О.А., Наумов И.С., Смирнов Д.Н., Брык Я.А. Резины, герметики и огне-теплозащитные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 437–451. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-437-451.
11. Савенкова А.В., Чурсова Л.В., Елисеев О.А. и др. Восстановление технологии изготовления тепломорозостойких герметиков на основе кремнийорганических каучуков, синтезированных по новым промышленным технологиям // Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 25–31.
12. Барановская Н.Б. Проблема герметизации и герметизирующие материалы // Герметизация самолетных конструкций. М.: ВИАМ, 1959. С. 5–11.
13. Венедиктова М.А., Наумов И.С., Чайкун А.М., Елисеев О.А. Современные тенденции в области фторсилоксановых и силоксановых каучуков и резин на их основе (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S3. С. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-17-24.
14. Елисеев О.А., Брык Я.А., Смирнов Д.Н. Модификация полисульфидных герметиков ингибиторами коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2016. №S2. С. 15–21. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-15-21.
15. Большой справочник резинщика. М.: Техинформ, 2012. Ч. 2 С. 179–180.
16. 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.
17. Конструктивные особенности герметических кабин // Студопедия [Электронный ресурс]. URL: <http://www.studopedia.ru> (дата обращения: 18.07.2018).
18. Edward M. Petrie Handbook of Adhesives and Seals. New York: McGraw-Hill. 2000. P. 14–23.

УДК 678.8

*П.Н. Тимошков¹, А.В. Хрульков¹, М.Н. Усачева¹, К.Э. Пурвин¹***ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ТОЛСТОСТЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ПКМ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-61-67

Толстостенные детали из полимерных композиционных материалов (ПКМ) применяются в авиационной, железнодорожной, строительной и других отраслях промышленности. Их изготовление имеет особенность – при формировании конструкции могут возникнуть зоны с повышенной температурой из-за резкого скачка экзотермического эффекта, что может привести к появлению остаточных напряжений, приводящих к трещинам и расслоениям, разрушению материала и даже возгоранию детали. В представленном обзоре рассмотрены различные способы снижения данного эффекта при формировании конструкции.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, толстостенные детали, экзотермический эффект, вакуумно-автоклавное формование, технологические особенности, математическое моделирование.

*P.N. Timoshkov¹, A.V. Khrulkov¹, M.N. Usacheva¹, K.E. Purvin¹***TECHNOLOGICAL FEATURES OF THE MANUFACTURE
OF THICK-WALLED PARTS OF THE PCM (review)**

Thick-walled parts made of polymer composite materials (PCM) are used in the aviation, railway, construction and other industries. Their manufacture has a special feature – when forming a structure, zones with elevated temperature may appear due to a sharp jump in the exothermic effect, which can lead to residual stresses leading to cracks and delamination, destruction of the material, and even ignition of the part. This review discusses various ways to reduce this effect when forming a structure.

Keywords: polymer composite materials, thick-walled parts, exothermic effect, vacuum-autoclave molding, technological features, mathematical modeling.

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

Древние финикийцы и египтяне впервые сумели сделать стекло, детали из него и волокна, но они практически не использовались, так как были некачественными. Джон Плэер в 1870 г. разработал технологию получения стеклянного волокна с применением большой подачи пара и изобрел так называемую минеральную вату. Первое стекловолокно случайно получил Дэйли Клейстом. При сварке двух стеклянных блоков для получения затвора, струя сжатого воздуха ударила в поток расплава стекла и создала фонтан стеклянных нитей. Так он открыл простой метод производства стеклопакетов. В 1942 г. уже изготавливали стекловолоконные и полиэфирные части для военных самолетов: это были пластиковые листы из запатентованной ткани, пропитанной смолой. Первую лодку из композитов изготовил в 1937 г. Рэй Грин из материалов компании Owens Corning [1].

Применение композиционных материалов, а точнее – стеклопластиков, в СССР началось в 1960-х годах. Из стеклопластика изготавливались крышки, зализы крыла, закрылки и другие неотъемлемые элементы летательных аппаратов. Уже в 1970-х годах стали широко изучаться и разрабатываться углепластики, которые обладали хорошей жесткостью при низкой плотности, что являлось достоинством по сравнению с металлическими деталями. Для системного и планомерного развития и использования полимерных композиционных материалов (ПКМ) были разработаны «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [2]. По мере их внедрения возникали вопросы применения композиционных материалов, которые отвечали бы требованиям эксплуатации и выбору оптимальных технологий. Особенность отверждения толстостенных деталей состоит в том, что при их формовании из-за экзотермического эффекта могут возникать зоны с повышенной температурой, приводящие к деформации и даже возгоранию конструкции. В связи с этим необходимо использовать различные способы формования, которые обеспечат исключение этого эффекта. Например, послойное отверждение нескольких слоев не до конца, а затем наслаивание и совмещение в одну конструкцию. Возможно также применять ступенчатый нагрев, когда температура в течение некоторого промежутка времени остается постоянной, чтобы снизить теплоту выделяемой энергии при реакции. Существуют также и другие методы, которые будут рассмотрены в данном обзоре. Снижение экзотермического эффекта при изготовлении толстостенных деталей и заданный режим охлаждения обеспечат снижение остаточных напряжений, которые могут привести к трещинам или расслоениям, поэтому при изготовлении таких деталей нужно уделять внимание устранению указанных ранее проблем.

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») [2–5].

Особенности отверждения толстостенных ПКМ

В настоящее время ПКМ сочетают множество ценных эксплуатационных и технологических свойств: высокую удельную прочность, жесткость, легкость, долговечность [6]. Они являются незаменимыми в авиационной и космической промышленности, машиностроении, судостроении и т. д. Повышенный интерес к освоению Арктики вызывает необходимость разработки композитов, пригодных для арктических условий [7]. Сейчас создается множество материалов на основе эпоксидных и цианоэфирных связующих, так как полученные композиты обладают высокими механическими, диэлектрическими и теплофизическими свойствами и стабильностью свойств при повышенных влажности и температуре [8]. Применение композиционных материалов также перспективно в строительной индустрии – в виде конструктивных элементов для мостов и шпунтовых ограждений [9]. Толстостенные конструкции применяются в авиации – для сильно нагруженных крупногабаритных деталей частей крыла, фюзеляжа, центроплана. Такие детали также используются для железнодорожного, высоковольтного оборудования и баллистически защитных конструкций [10].

В настоящее время одним из наиболее применяемых способов изготовления деталей является технология вакуумно-автоклавного формования.

Основные свойства композиционных материалов зависят от режимов отверждения, свойств и соотношения исходных компонентов связующего и наполнителя, их взаимодействия на границе раздела и свойств межфазных слоев, степени их активности по отношению к компонентам связующих, от макро- и микроструктуры армирующего наполнителя [11].

Наполнитель существенно влияет на теплофизические характеристики и сильно зависит от структуры композита. Кроме того, теплофизические и реологические свойства композитов влияют на выбор давления прессования и возможность удаления газообразных продуктов [12].

В последнее время встает вопрос о необходимости производства авиационных конструкций из толстостенных ПКМ. В связи с этим при разработке технологии изготовления можно столкнуться с определенными проблемами на этапе производства: перегрев внутренних слоев композита, отсутствие монолитности изделия, необходимость выбора правильного режима формования.

Во время отверждения композитов происходит процесс интенсивного выделения теплоты (иногда значительной) из-за проходящей реакции полимеризации связующего. Поскольку полимер имеет низкую теплопроводность (из-за чего отток тепла затруднен) и большую толщину стенки детали, это может привести к резкому скачку температуры. По толщине детали эта температура неоднородна, что может вызвать образование дефектов [13].

Микроструктурные параметры ПКМ сильно влияют на свойства толстостенных изделий. Газы, образующиеся при отверждении толстостенной детали, медленнее и хуже выходят из внутренних слоев материала, чем у тонкостенной детали. Это приводит к повышенной пористости. Избавиться от этого дефекта помогает отверждение при повышенном давлении, однако это провоцирует вытекание неотвержденного связующего [14].

Для тонкостенных изделий режим отверждения подбирают экспериментально, для толстостенных – этот режим более трудоемкий и дорогостоящий.

Существуют разные методы производства толстостенных панелей из композиционных материалов. Препрег пропитывают связующим, сматывают с рулона и нарезают на шаблоны, а затем их настилают в пакет в требуемом порядке. Полученный пакет, находясь в формовочной оснастке, отверждается в автоклаве или прессе при нужной температуре и давлении с применением дренажей и впитывающих слоев. Главным недостатком этого метода при производстве толстостенных конструкций из ПКМ (если толщина пакета >3 мм) является сложность обеспечения уплотнения пакета со стороны оснастки из-за существования градиента температур, вследствие чего связующего из верхних слоев убывает намного больше по сравнению с уменьшением связующего из нижних слоев [15].

Способ изготовления деталей панельного типа, у которых свойства одинаковы по всей конструкции, описан в патенте [16]. Такие толстостенные детали могут применяться для производства, например, панелей крыла и киля самолета. Рассчитанное количество слоев препрега разделяют на пакеты, выкладывают, уплотняют, частично отверждают пакеты по отдельности, а затем их объединяют и снова отверждают. Поскольку связующее под действием градиента давления перераспределяется, то получается однородный материал.

Один из методов изготовления толстостенных стеклопластиковых изделий описан в патенте [17]. Суть этого метода изготовления заключается в защите внешней поверхности формируемой детали замкнутым объемом воздуха, который снижает теплопередачу и эффект от теплового взаимодействия. В данном случае передача тепла от горячей камеры осуществляется через формовочную оснастку. Таким образом, отверждение полимерной матрицы происходит по направлению от слоев, находящихся на оснастке, к наружным слоям. При такой технологии производства обеспечивается более свободный выход газообразных выделений при реакции отверждения, что позволяет получить монолитное изделие без пор. Недостатком данного метода является сложность в достижении нагрева изделия без скачков температуры, когда его толщина имеет различные значения по длине или ширине.

Известен также патент, который описывает механизм формования и отверждения ПКМ под давлением и при повышенной температуре [18]. В представленном аппарате предусмотрен вариант формуемого пакета с воздухонепроницаемым чехлом, куда укладывают многослойную заготовку будущей детали. Автоклав содержит: множество теплонагревательных элементов, которые расположены вдоль поверхности детали; датчики для управления этими элементами и термопары для определения температуры в детали; устройство для повышения давления и датчики, фиксирующие величину давления при формовании в пакете. Затем пакет вакуумируют, постепенно нагревают определенные зоны материала, при этом величина давления формования должна регулироваться так, чтобы обеспечить равномерный нагрев конструкции. На всех участках постоянно регистрируется температура. Деталь выдерживают при требуемой температуре необходимое время, а затем охлаждают под давлением с определенной скоростью.

Данный способ имеет следующие недостатки:

- применение автоклавной технологии требует больших финансовых затрат и энергоемкости;
- изготовление деталей ограничено по размеру из-за габаритов автоклава;
- нерационально используется тепловая энергия при формовании, так как большая часть расходуется на обогрев оборудования и оснастки;
- нагревом и формированием детали невозможно управлять оперативно;
- существует градиент температуры при полимеризации детали и последующем охлаждении, что приводит к образованию остаточных напряжений в частях детали и, как следствие, к короблению конструкции.

Толстостенные конструкции можно изготавливать методом RTM (Resin Transfer Molding), который позволяет получить деталь с небольшими внутренними остаточными напряжениями и высокими механическими свойствами. Детали, изготовленные данным способом, применяются в электроэнергетике, авиации, строительстве судов и транспортных средств [19].

Для снижения остаточных напряжений при производстве крупногабаритных деталей предложен способ [20], при котором достигаются хорошие механические свойства. Препрег для последующего формования содержит известное количество летучих веществ в связующем. Материал формуют при отсутствии давления в негерметичной форме, в результате чего образуется микропористость. Затем будущую деталь обрабатывают и стабилизируют при некоторой температуре. В процессе производства в материал можно встраивать различную арматуру.

Толстостенные детали также используются в качестве оболочки для баллонов высокого давления [21]. Вначале препрег наматывают на металлический корпус, предварительно отверждают, затем укладывают оставшиеся слои и формуют, используя многоступенчатый режим отверждения. Таким образом, металлический корпус не деформируется, а многоступенчатый режим отверждения позволяет провести равномерную полимеризацию связующего. При изготовлении таким способом продолжительность процесса уменьшается на 25%.

На качество толстостенных ПКМ влияют многие технологические факторы: температурно-временной режим отверждения, способ формования, величина давления, оснастка, используемое сырье, выбор способа контроля и анализа параметров процесса, а также квалификация персонала [13]. Например, перегрев внутренних слоев заготовки детали приводит к изменению структуры материала, деструкции связующего и, как следствие, к снижению механических свойств и образованию дефектов в готовом материале. Уменьшение продолжительности режима отверждения, получение однородной структуры, а также обеспечение полного отверждения связующего – одни из главных задач для подбора оптимального температурно-временного режима отверждения [22].

Особенно важно подобрать оптимальный температурно-временной режим для крупногабаритных толстостенных изделий. Для предварительного решения данных проблем используют в основном математическое моделирование.

В работе [23] исследовали математическую модель отверждения ПКМ, которая описывает температурные поля в толстостенной детали из стеклопластика. По результатам эксперимента можно сделать вывод, что в середине плиты находится область с максимальной температурой. При этом физико-механические свойства оказались неодинаковыми в различных частях детали. Температура стеклования отличается незначительно, но значение модуля упругости в 2 раза меньше во внутренних слоях по сравнению с внешними слоями. Это можно объяснить перегревом внутренних слоев (в том числе из-за экзотермической реакции), в результате чего происходит деструкция материала. Перегрев влияет на структуру материала, отчего изменяются механические свойства.

Для деталей стеклопластика толщиной до 10 мм необходим двухступенчатый регламентированный режим отверждения, при полимеризации по которому не происходит образования каких-либо дефектов. Этот же режим для детали толщиной 30 мм приводит к деструкции связующего, изменению внутренней структуры материала (появление пористости), образованию и росту остаточных напряжений. В итоге снижаются механические свойства материала. Таким образом, лабораторные условия отверждения пригодны для деталей с толщиной 10 мм, для более толстых деталей следует оптимизировать регламентированный режим. Для получения качественной детали, у которой в процессе отверждения происходили меньшие колебания температуры по толщине и более плавное отверждение, изменяли следующие параметры: время отверждения увеличивали в 1,5–2 раза, время выдержки – в 2–4,5 раза, а температуру выдержки снижали в 1,5–2 раза. Чем толще была деталь, тем больше увеличивали время отверждения и время выдержки, при этом температуру снижали. Благодаря таким преобразованиям количество тепловыделения заметно снизилось, количество остаточных напряжений минимизировалось, продолжительность процесса уменьшилась, энергозатраты снизились, а следовательно, снизилась и себестоимость [22].

Во ФГУП «ВИАМ» запатентован способ изготовления толстостенных слоистых изделий из ПКМ [24], обеспечивающий нужное содержание связующего во всем изготавливаемом материале. Метод используется для производства конструкций панельного типа. Сначала в автоклаве отверждают несколько пакетов-образцов с содержанием слоев препрега как в детали. Рассчитывают количество связующего, требуемое для пропитки сухих слоев наполнителя, чтобы обеспечить необходимое содержание связующего в пластике.

В другом патенте [25] приоритетным направлением было снижение продолжительности термообработки пакета и уменьшение тепловыделения из его центральной части. Метод подходит для создания деталей панельного типа. Вначале формируют предварительный пакет, производят подформовку для монолитизации и частичной полимеризации, затем собирают на технологической оправке пакет для формования и отверждают его.

В работе [26] затронута проблема остаточных напряжений в толстостенных конструкциях из намоточного органопластика. Поскольку механические свойства зависят не только от свойств связующего и наполнителя, но и от температурно-временного режима термоотверждения, целью работы являлось исследование оптимального режима термообработки. Деталь толщиной 30 мм выполнили из намоточного органопластика. Неравномерное поле температур, распределенное по сечению детали, из-за небольшой теплопроводности материала, приводит вначале к отверждению более нагретых слоев, в которых накапливаются макроскопические напряжения. Для того чтобы уменьшить эти напряжения, выбран многоступенчатый режим отверждения, что уменьшило перепад температур по толщине детали, поэтому процесс протекал равномерно и, следовательно, структура детали получалась монолитной.

В работе [27] рассмотрена задача математического моделирования формования конструкции из ПКМ. Такая модель необходима для выбора правильного режима изготовления и получения качественных изделий крупногабаритных конструкций. Описанные теплофизические процессы, происходящие при отверждении, и построенная модель позволяют определить зависимость скорости отверждения полимерной матрицы при формовании, а также оптимальный профиль температуры, который необходим для проведения процесса, что позволит получать качественные детали.

Математическая модель, в которой учитывается неравномерность прогрева по толщине тканевого композита, представлена в работе [14]. Использован метод конечных элементов для численного решения локального распределения температур. Показано, что возрастание пористости с 1 до 5% уменьшает прочность материала на 8–10%. Модель может применяться для определения оптимального процесса отверждения материала.

Заключения

Анализ методов решения проблем, рассмотренных ранее, показывает, что повышение качества деталей из ПКМ, изготовленных вакуумно-автоклавным формованием, возможно при строгом выполнении рекомендованных приемов, представленных в данной работе.

Следует отметить, что при полимеризации матрицы толстостенных деталей экзотермический эффект приводит к повышению температуры внутри формируемой детали вплоть до деструкции и даже возгорания. Поэтому при формовании таких изделий необходимо выбрать оптимальный способ их изготовления:

- ступенчатый подъем температуры, не допускающий перегрева детали;
- послойное отверждение с постепенным набором требуемой толщины;
- выбор связующего с оптимальной системой отвердителей, которые не приводят к перегреву;
- защиту наружной поверхности формируемой детали замкнутым объемом воздуха, который снижает теплопередачу и эффект от теплового взаимодействия;
- использование предварительного математического моделирования процесса;
- проведение оптимизации регламентированного режима отверждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. СтеклоТехнология [Электронный ресурс]. URL: <http://www.steklo-tech.ru> (дата обращения: 16.01.2019).
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. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // *Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002*. М.: МИСИС–ВИАМ, 2002. С. 23–47.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // *Защита и безопасность*. 2014. №4. С. 28–29.
5. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
6. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. М.: НОТ, 2010. 822 с.
7. Антюфеева Н.В., Алексахин В.М., Павлов М.Р., Столянков Ю.В. Исследование возможности использования углепластиков в условиях арктического климата // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-86-94.
8. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.

9. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Цыбин А.И., Вешкин Е.А., Михалдыкин Е.С. Конструкционный стеклопластик для изготовления элементов шпунтовых ограждений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №3 (48). С. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-56-64.
10. Дмитриев О.С., Кириллов В.Н., Кавун Н.С., Дмитриев А.О. Расчет и анализ оптимальных режимов отверждения изделий из стеклопластиков в зависимости от их толщины // *Пластические массы*. 2011. №10. С. 21–27.
11. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнителя полимеров. М.: Химия, 1991. 260 с.
12. Шут Н.И., Сичкарь Т.Г., Возный П.А. Влияние структуры граничного слоя на теплоперенос и молекулярную подвижность наполненных эпоксидных полимеров // *Композиционные полимерные материалы*. 1985. №24. С. 18–21.
13. Дмитриев А.О. Проблемы разработки технологии и организации производства толстостенных изделий из полимерных композитов // *Развитие современной науки: теоретические и прикладные аспекты*. 2016. №7. С. 8–10.
14. Дмитриенко Ю.И., Захарова Ю.В., Сборщиков С.В. Моделирование процесса отверждения толстостенных конструкций из полимерных композиционных материалов // *Инновационная наука*. 2016. №12–4. С. 31–36.
15. Справочник по композиционным материалам в 2-х кн. М.: Машиностроение, 1988. Кн. 2. 448 с.
16. Способ изготовления толстостенных слоистых изделий из полимерных композиционных материалов: пат. 2271928 Рос. Федерация. №2004124281/12; заявл. 09.08.04; опубл. 20.03.06.
17. Способ полимеризации толстостенных стеклопластиковых изделий: пат. 505572 СССР. №1938854/23-5; заявл. 06.07.73; опубл. 05.03.76.
18. Apparatus for molding and solidifying a resinous composite structure: pat. US 4828472A USA. No. B29C 33/02; field 16.12.83; publ. 09.05.89.
19. Способ изготовления крупногабаритных толстостенных полимерных композиционных деталей методом rtm (resin transfer molding): пат. 2376140 Рос. Федерация. №2008114728/12; заявл. 02.07.08; опубл. 20.12.09.
20. Способ изготовления крупногабаритных толстостенных полимерных композитных деталей: пат. 2301148 Рос. Федерация. №2005130459/12; заявл. 30.09.05; опубл. 20.06.07.
21. Способ формования толстостенных оболочечных конструкций на основе полимерных композиционных материалов: пат. 2634446 Рос. Федерация. №2015156879; заявл. 30.12.15; опубл. 30.10.17.
22. Дмитриев О.С., Худяков В.В., Дмитриев А.О. Технологические проблемы производства толстостенных изделий из конструкционных стеклопластиков // *Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Сер.: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения*. 2014. №2 (9). С. 32–40.
23. Баринов Д.Я., Майорова И.А., Мараховский П.С., Зуев А.В., Куцевич К.Е., Лукина Н.Ф. Математическое моделирование температурных полей при отверждении толстостенной плиты стеклопластика // *Перспективные материалы*. 2015. №4. С. 5–14.
24. Способ изготовления толстостенных слоистых изделий из полимерных композиционных материалов: пат. 2424115 Рос. Федерация. №2009139775/05; заявл. 28.10.09; опубл. 20.07.11.
25. Способ изготовления толстостенных слоистых изделий из полимерных композиционных материалов: пат. 2286253 Рос. Федерация. №2005112423/12; заявл. 25.04.05; опубл. 27.10.06.
26. Соколов В.В., Гусев С.А., Сидоров О.И., Лункина Г.В. Особенности температурно-временного режима отверждения толстостенного органопластика // V Междунар. конференция-школа по химической технологии: сб. тез. докл. сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград: ВГТУ, 2016. Т. 1. С. 568–570.
27. Тюков Н.И., Даутов А.И., Закурдаева Е.А. Математическая модель управления процессом разогрева автоклава при производстве изделий из композиционных материалов // *Вестник УГАТУ*. 2008. Т. 10. №2 (27). С. 159–163.

УДК 66.017

А.И. Гуляев¹

ИЗМЕРЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ «ВОЛОКНО–МАТРИЦА» С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-68-78

Кратко рассмотрены применяемые методы определения адгезионной прочности «волоконно–матрица». Основной акцент сделан на измерении адгезионной прочности методом выталкивания единичного волокна с применением инструментального микро- и наноиндентирования. Рассмотрены вопросы информативности данного подхода, моделирования процесса выталкивания волокна индентором, напряженного состояния в данном процессе. Уделено внимание методике проведения испытаний, в частности, особенностям пробоподготовки, геометрической форме применяемых инденторов, режимам нагружения.

Ключевые слова: волокнистый композит, полимерный композиционный материал, адгезия, граница раздела, граничный слой, межфазное взаимодействие, инструментальное индентирование, метод выталкивания волокон, метод push-out.

A.I. Gulyaev¹

FIBER-MATRIX ADHESION STRENGTH MEASUREMENT USING NANOINDENTATION (review)

The review briefly reviewed the applied methods for determining the fiber-matrix adhesive strength. The main emphasis is on measuring the adhesive strength by the single fiber push-out method using instrumental micro- and nanoindentation. The issues of informativeness of this approach, modeling of the process of pushing the fiber by the indenter, the stress state in this process are considered. Attention is paid to the methods of testing, in particular, the features of sample preparation, the geometry of the indenters used, loading conditions.

Keywords: fiber composite, polymer composite material, adhesion, interface, interphase, boundary interaction, indentation, push-out test.

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

Армированные волокнами композиты в настоящее время представлены материалами различной структуры армирования с разнообразным сочетанием волокон и матриц [1–4]. Волокнистый композиционный материал представляет собой систему со сложной иерархической структурой. Компоненты такой системы (волокно и матрица) обычно существенно различаются по упруго-прочностным и деформационным свойствам, теплофизическим характеристикам, стойкости к различным воздействиям. Важную (а в ряде случаев определяющую) роль в обеспечении требуемого уровня свойств композиционного материала играют характеристики межфазной области «волокно–матрица» [5, 6]. В большинстве волокнистых композитов основная функция матрицы – равномерно распределять нагрузку между армирующими волокнами, поэтому состояние граничного слоя «волокно–матрица» во многом определяет степень реализации прочности армирующего наполнителя в композите.

При рассмотрении вопроса взаимодействия «волокно–матрица» целесообразно кратко остановиться на понятии «адгезия». Данное явление – комплексное и определяет как возникновение связи (физической или химической) между двумя поверхностями тел при соприкосновении, так и прочность образовавшейся связи. Существует несколько гипотез, объясняющих различные виды проявления адгезионного взаимодействия на разных масштабных уровнях. Принято выделять механическую, электронную, диффузионную и адсорбционную теории адгезии [7]. Адгезионным взаимодействием определяются свойства клеевых соединений и волокнистых композитов [8–11], а также механизм их разрушения [12]. В зависимости от того на каком масштабном уровне, в рамках какой модели и с какой целью рассматривается взаимодействие «волокно–матрица» говорят либо о границе раздела (interface), либо о граничном слое (interphase) [13].

Управление свойствами граничного слоя позволяет не только получить композит с требуемым уровнем физико-механических свойств в направлении армирования, но и повысить ударо- и трещиностойкость. Данные показатели характеризуют способность композиционного материала сопротивляться разрушению при нагружении вне направления армирования, т. е. в условиях, в которых его прочность определяется преимущественно характеристиками матрицы и граничного слоя. В связи с этим при разработке волокнистых композитов вопросу взаимодействия на границе раздела всегда уделялось особое внимание. Работы, посвященные этому вопросу, можно разделить на следующие взаимосвязанные группы:

- изучение формирования граничных слоев;
- исследование структуры граничных слоев;
- разработка способов определения характеристик граничных слоев.

Практическая цель исследования механизмов формирования граничных слоев и их структуры – разработка способов управления их состоянием. Данные способы включают химическое модифицирование поверхности армирующего наполнителя, аптретирование волокон, привитие полимерных макромолекул на поверхность волокон, модифицирование матрицы и множество других подходов [14–19]. Исследование структуры граничных слоев и состояния границы раздела проводят с применением различных микроскопических и спектроскопических методов. Исследование микроструктуры граничных слоев с применением методов растровой [20, 21] и просвечивающей [22] электронной микроскопии позволяет выявить наличие дефектов в виде несплошностей и пор, оценить размеры различных зон внутри граничных слоев и определить их элементный состав. В последние два десятилетия развиваются методы исследования граничных слоев на наноуровне с применением динамического механического наноанализа и атомно-силовой микроскопии [23–26]. Подобный подход позволяет получить данные не только о микроструктуре граничных слоев, но и об их вязкоупругих характеристиках. В частности, в работах [25, 26] определены размеры граничных слоев на основании картирования в режиме модуля накопления и приведены данные об изменении вязкоупругих характеристик граничных слоев в результате термовлажностного воздействия и воздействия ультрафиолетового излучения.

Способы экспериментального определения характеристик межфазной зоны «волокно–матрица» в первом приближении могут быть разделены на способы определения характеристик граничного слоя и способы определения меры взаимодействия на границе раздела. Экспериментальные способы определения вязкоупругих характеристик граничных слоев методом динамического механического анализа на стандартных образцах для испытаний [27, 28] требуют аккуратности в интерпретации результатов [29] и в настоящее время могут быть верифицированы вышеописанными методами определения данных характеристик на наноуровне. В ряде работ на основании моделирования и сопоставления расчетных значений с результатами механических испытаний определен модуль упругости межфазной зоны «волокно–матрица» [30–33]. Прямым

экспериментальным методом определения данной характеристики является инструментальное индентирование граничных слоев. С применением наноиндентирования определяют твердость граничных слоев и рассчитывают их модуль упругости из графика зависимости нагрузки от глубины индентирования [34–37]. Способам определения адгезионной прочности границы раздела «волокно–матрица» в научно-технической литературе уделяется существенно большее внимание. Разработанные способы определения адгезионной прочности «волокно–матрица» можно классифицировать по различным критериям (рис. 1). Различают способы, в которых осуществляется нагружение единичных волокон в блоке матрицы или композита, и способы, в которых нагрузка действует на модельный образец («микропластик») или стандартный образец волокнистого композита. К первой группе относят следующие способы: вытягивание волокна из блока матрицы (pull-out test), из капли отвержденного связующего (microbond test) и другие варианты реализации данного метода; различные варианты выталкивания волокон из композита (push-out test). Ко второй группе относятся метод фрагментации волокна, методы испытания образцов на межслойный сдвиг и межслоевую трещиностойкость. В большинстве методов измерения адгезионной прочности «волокно–матрица» данную характеристику определяют в условиях действия сдвиговой нагрузки. В методах испытания на растяжение в условиях нормального (трансверсального) отрыва и на межслоевую трещиностойкость по *моде I* можно получить косвенные данные об адгезионной прочности «волокно–матрица» в условиях отрыва.

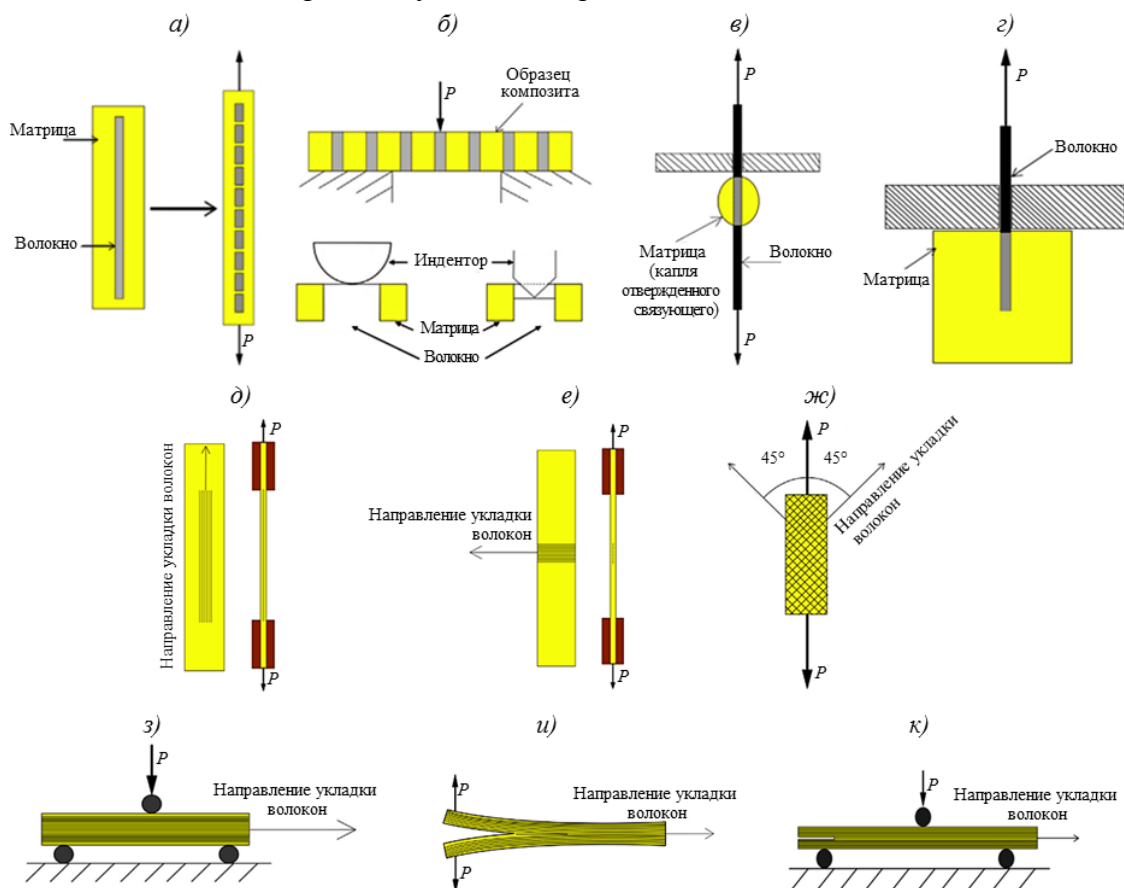


Рис. 1. Методы определения адгезионной прочности «волокно–матрица»:

a – фрагментация волокна; *б* – выталкивание волокна; *в* – вытягивание волокна из капли связующего; *г* – вытягивание волокна из матрицы; *д* – фрагментация жгута волокон; *е* – трансверсальный отрыв; *ж* – сдвиг в плоскости листа при укладке $\pm 45^\circ$; *з* – межслойный сдвиг; *и* – межслоевая трещиностойкость по *моде I*; *к* – межслоевая трещиностойкость по *моде II* [17]

Подробное описание способов определения адгезионной прочности в волокнистых композитах, их преимуществ, недостатков и границ применимости приведено в исследовательских работах и обзорах [17, 38–40].

В отечественной практике среди прямых методов измерения адгезионной прочности «волокно–матрица» наибольшее распространение получил метод вытягивания единичных волокон из матрицы [41–46]; встречаются и некоторые другие методы [47]. В монографии [41] проанализированы вопросы пробоподготовки образцов, повторяемости и воспроизводимости результатов испытаний, рассмотрена проблема получения корректных значений в условиях одновременно реализуемых адгезионного и когезионного процессов разрушения. В монографии [41] и в работах [40, 42–46], развивающих данный подход, изучена зависимость адгезионной прочности от природы полимерной матрицы, от степени отверждения связующего, от различных способов модифицирования матрицы и установлена связь физико-механических свойств волокнистых композитов с прочностью на границе раздела. Однако данный подход требует изготовления модельных образцов и в ряде случаев ограничен невозможностью испытания образцов на основе углеродных или стеклянных волокон, так как при испытании таких образцов происходит не адгезионное разрушение, а разрушение по волокну.

Способы измерения адгезионной прочности в волокнистых композитах постоянно совершенствуются и в настоящее время все больше работ посвящены теоретическим [48–54] и экспериментальным [55–67] аспектам метода выталкивания волокна из матрицы (push-out). Данный подход позволяет проводить определение адгезионной прочности на образцах, подготовленных из промышленных или опытных композиционных материалов.

Обзор посвящен применению инструментального микро- и наноиндентирования для определения адгезионной прочности «волокно–матрица», информативности данного подхода, вопросам моделирования процесса выталкивания волокна индентором. Уделено внимание методике проведения испытаний, в частности, особенностям пробоподготовки, геометрической форме применяемых инденторов, режимам нагружения. Проанализирована полученная с применением метода push-out информация о влиянии различных факторов на адгезионную прочность «волокно–матрица».

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» и 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Микромеханические аспекты метода push-out и моделирование процесса выталкивания волокна

При анализе адгезионного взаимодействия «волокно–матрица» теоретические работы направлены преимущественно на эмпирическое моделирование на основании полученных экспериментальных зависимостей [48, 52], на разработку аналитических моделей [48–52] и на численное моделирование процесса разрушения адгезионного соединения и скольжения по межфазной границе с применением метода конечных элементов [49, 53, 54]. Ранние модели взаимодействия на границе раздела «волокно–матрица» предполагали наличие постоянного по величине напряжения сдвига, которое связывали либо с течением матрицы, либо с трением на границе раздела. Однако показано [48], что такой подход завышает величину силы трения на границе раздела при нагружении волокна на сжатие и занижает – при нагружении волокна на растяжение. При моделировании методом конечных элементов обычно вводят слой, окружающий волокно и обладающий промежуточными по сравнению с волокном и матрицей характеристиками [49–51, 53, 54].

На рис. 2 приведена типичная диаграмма «нагрузка–перемещение» при выталкивании единичного волокна, на которой выделяют до пяти характерных участков [48, 49]. Изменения хода зависимости может быть как резким (например, для керамоматричных композитов), так и плавным (для полимерных композитов) [65]. На первом участке зависимость имеет линейный вид, что соответствует упругой деформации граничного слоя. На втором участке наблюдается отклонение от линейной зависимости, что связывают с началом процесса отслоения матрицы от волокна. Напряжение, при котором возникает нелинейность, называют напряжением начала отслоения – σ_0 (initial debonding stress). Напряжение достигает максимума (σ_d), после которого следует резкое падение (третий участок). На четвертом участке возможен незначительный рост напряжения, который связывают с трением при скольжении волокна в условиях полного разрушения границы раздела (σ_{fr}). На последнем участке зависимости напряжение постепенно падает до нуля при условии, что волокно полностью выталкивается из матрицы.

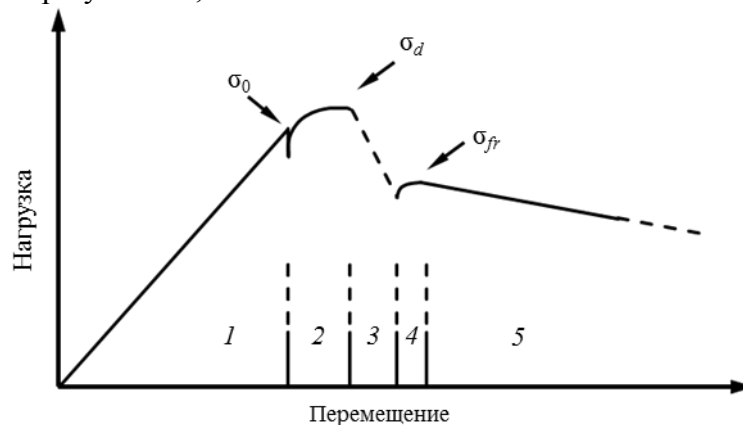


Рис. 2. Вид зависимости «нагрузка–перемещение» при выталкивании единичного волокна (1–5 – характерные участки) [48, 49]

В работе [48] предложено рассматривать три различные зоны, расположенные по оси волокна от места контакта волокна с индентором вглубь образца (рис. 3): зону отслоения (open zone), зону скольжения (slip zone) и неповрежденную зону (continuous zone). Модель предполагает также разделение объема вокруг волокна на слои постоянной толщины и длины, при этом напряженное состояние в каждом из слоев должно удовлетворять определенным условиям.

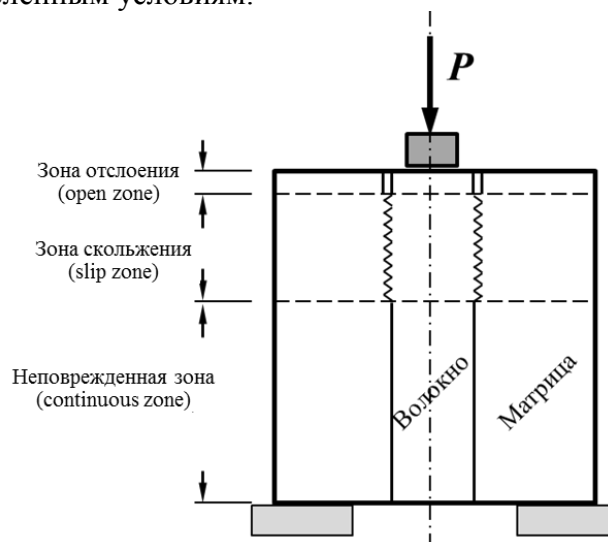


Рис. 3. Схема границы раздела при индентировании [48]

Предложенный в работе [48] подход удовлетворительно предсказывает зависимости «нагрузка–перемещение» и «нагрузка–протяженность зоны отслоения матрицы от волокна».

В работах [50, 51] предложена модель, в которой, во-первых, область, прилегающая к волокну, описывается одним параметром, рассчитываемым из модуля упругости композита, а во-вторых, определение адгезионной прочности основано на подборе полной кривой нагружения. В работах [50, 51], также как и в работе [48], в модели учтена возможность скольжения волокна в зоне отслоения его от матрицы.

В работе [6] показано, что многие уравнения, описывающие напряженное состояние при вытягивании единичного волокна, можно применять при расчете напряжений, возникающих при выталкивании волокна, модифицировав данные уравнения с учетом изменения вида нагружения. При расчете напряженного состояния на границе раздела «волокно–матрица» применяют так называемое частичное напряжение при отслоении, которое является разностью между максимальным напряжением, развиваемым в процессе разрушения адгезионной связи «волокно–матрица», и напряжением начала отслоения. Уравнение для данного напряжения имеет вид [6]

$$\sigma_d^p \approx \sigma_l + (\bar{\sigma} + \sigma_l) [\exp(\lambda l) - 1],$$

где σ_l – напряжение в вершине трещины (в точке отслоения матрицы от волокна); $\bar{\sigma}$ – асимптотический предел напряжения отслоения для бесконечной длины волокна; λ – обратная длина, отражающая эффективную передачу напряжения при трении; l – длина участка с полным отслоением матрицы от волокна.

Из данной формулы находят напряжение начала отслоения для бесконечно малой величины l . Максимальное напряжение при отслоении находят, принимая $l = L - z_{\max}$, где L – полная длина волокна в матрице; $z_{\max}$ – наименьшая протяженность неповрежденной границы раздела, которой достаточно для поддержания равномерного отслоения волокна от матрицы. Напряжения, обусловленные только трением при скольжении волокна в условиях полного разрушения границы раздела, вычисляют при $l = L$ и $\sigma_l = 0$.

Методические вопросы проведения эксперимента

Одни из первых экспериментальных работ по измерению адгезионной прочности «волокно–матрица» методом выталкивания единичных волокон проведены на керамоматричных композиционных материалах [55]. Практически одновременно данный метод применен для исследования стекло- и углекомполитов [56]. В работе [57] метод push-out впервые реализован в камере растрового электронного микроскопа, что позволило фиксировать все стадии процесса выталкивания волокна наноиндентором. К началу 2000-х годов рассмотрены вопросы пробоподготовки образцов для проведения исследования, проанализировано влияние геометрической формы индентора и режимов индентирования на результаты измерения.

Пробоподготовка образцов в большинстве работ включает вырезание пробы толщиной ~1 мм перпендикулярно оси волокон, механическое утонение и шлифование пробы последовательным применением абразивной бумаги с меньшей зернистостью (толщина образца на данном этапе уменьшается до 100 мкм), а также финальное полирование абразивными коллоидными суспензиями, после которого толщина образца полимерного композита составляет от 20 до 40 мкм [65, 67]. Если толщина образца из полимерного композиционного материала (ПКМ) превышает указанный диапазон, то запись полной кривой выталкивания волокна невозможна (по крайней мере при удовлетворительной адгезионной прочности «волокно–матрица»), так как проявляется эффект потери устойчивости волокна при сжатии и возможно определение только напряжения начала отслоения [54, 56, 58, 63]. Толщина образцов керамоматричных и углерод-углеродных композитов, для которых построена полная кривая выталкивания волокна,

составляла от 50 мкм до 2 мм [55, 57, 59, 61, 64, 66], что, вероятно, обусловлено более низким уровнем адгезионной прочности по сравнению с ПКМ. Шероховатость поверхности также является важным параметром, который необходимо контролировать для корректного проведения эксперимента. В работах [54, 65] сообщается, что среднее арифметическое отклонение профиля шероховатости R_a исследуемой поверхности не превышало 100 нм.

Уже в первых работах по измерению адгезионной прочности методом выталкивания волокон отмечено, что применение образцов микрометровой толщины, которые бы обеспечили наибольшую точность измерения, осложнено изгибом образца при индентировании [55]. Отмечено, что подобной проблемы не возникает только для материалов с очень низкой адгезионной прочностью «волокно–матрица» [55, 57]. В более поздних работах данный вопрос решали с применением разнообразной оснастки. В работе [62] в качестве оснастки применяли стандартную предметную сетку для просвечивающей электронной микроскопии, при этом волокно выталкивается в ячейку предметной сетки. В работе [66] применяли диск с канавкой шириной 40 мкм, а в работе [67] – плоский держатель с прорезью шириной 60 мкм, выполненной электроэрозионной резкой. Подобные держатели позволяют избежать изгиба образца при индентировании даже при исследовании ПКМ с высокой адгезионной прочностью «волокно–матрица» и низко модульной матрицей.

Другим методическим аспектом, которому уделено внимание в ряде работ [56, 57, 64], является геометрическая форма применяемого индентора. Наиболее применяемые инденторы – в виде трехгранной пирамиды (индентор Берковича) [55, 56, 61, 63, 64, 66, 67] и в виде усеченного конуса с диаметром рабочего основания от 4 до 10 мкм [57–59, 62, 65]. В работе [56] сравнивали индентор Берковича и индентор с закругленной рабочей частью и показано, что применение индентора Берковича может вызывать раскалывание углеродных волокон вдоль оси и приводить к некорректным результатам определения адгезионной прочности, в то время как для стеклокомпозитов такой проблемы не наблюдалось. В работе [57] в зависимости от диаметра волокон в исследуемых композитах применяли либо индентор в виде стержня из карбида вольфрама $\varnothing 100$ мкм, либо в виде конуса с рабочим основанием $\varnothing 7$ мкм, либо в виде конуса со скругленной рабочей частью. В работе [64] рассмотрены результаты, получаемые с применением индентора Берковича и индентора в виде усеченной четырехугольной пирамиды, и показано, что применение индентора Берковича затрудняет построение полной зависимости выталкивания волокна ввиду касания граней индентора разрушенной границы «волокно–матрица».

Индентирование проводили в режиме постоянной скорости нагружения при 0,3 [55] и 0,66 мН/с [62] или в режиме постоянной скорости перемещения индентора от 20 до 50 нм/с [56, 63–66]. В работе [67] проведено исследование системы «углеродное волокно–эпоксидная матрица» при различных постоянных скоростях нагружения (0,1; 1 и 10 мН/с) и продемонстрировано, что вязкоупругость граничного слоя «волокно–матрица» проявляется в большей степени при увеличении скорости нагружения.

Влияние плотности расположения волокон на характеристики матрицы и состояние граничных слоев в ПКМ смоделировано при применении метода конечных элементов [53, 63, 65] и исследовано методом наноиндентирования [56, 58, 63]. В работе [56] проведено сравнение нагрузки, соответствующей началу отслоения матрицы от волокна, в системе «углеродное волокно–эпоксидная матрица» для волокон внутри жгута и для волокон в обогащенных матрицей участках композита. Показано, что отслоение наступает быстрее для волокон в обогащенных матрицей зонах. Полученные в работе [56] результаты подтверждены на основании детальных исследований данного вопроса в работе [63].

Важными методическими вопросами, которые также необходимо принимать во внимание для корректного определения адгезионной прочности «волокно–матрица»

методом индентирования, являются влияние размеров и формы поперечного сечения и морфологии поверхности волокон, влияние пробоподготовки на состояние границы раздела [56], влияние угла между осью волокна и осью перемещения индентора [54, 60] и ряд других вопросов.

Механизм разрушения адгезионного соединения при выталкивании волокна исследуют методами атомно-силовой [60, 64, 65, 67] и растровой электронной микроскопии [55–59, 61, 62, 64–67]. Данные исследования позволяют установить тип разрушения (адгезионное, когезионное или смешанное), уточнить величину перемещения волокна, охарактеризовать рельеф торца волокна после воздействия индентора и поставить в соответствие особенностям кривой «нагрузка–перемещение» определенные микромеханические процессы [56–59, 64–67].

Заключение

Выталкивание единичного волокна (push-out) является прямым методом определения характеристик адгезионного взаимодействия «волокно–матрица» в волокнистых композитах. Данный метод в последние два десятилетия активно применяется для композиционных материалов с металлической [57, 61], интерметаллидной [57], керамической [55, 57, 59, 64], углеродной [62] и полимерной [56, 58, 60, 63, 65, 67] матрицей. Основным преимуществом данного метода является то, что он не требует изготовления модельных образцов «волокно–матрица» (в отличие от метода вытягивания волокна) и может осуществляться на натуральных образцах волокнистых композитов. При моделировании процесса выталкивания волокна выделяют три зоны с различным взаимодействием на границе раздела – зону отслоения (open zone), зону скольжения (slip zone) и неповрежденную зону (continuous zone). Уравнения напряженного состояния, предложенные на основании подобного рассмотрения границы раздела, хорошо согласуются с экспериментальными данными. В научно-технической литературе показано, что применение инструментального микро- и наноиндентирования является эффективной альтернативой существующим методам определения адгезионной прочности «волокно–матрица» [17, 39], а также позволяет определять вязкоупругие характеристики граничного слоя и их градиент по направлению от поверхности волокна в объем матрицы [34–37, 60, 67].

С применением данного подхода изучают влияние плотности расположения волокон [63, 65] и различных методов модифицирования поверхности волокон на состояние граничных слоев в полимерных композитах, а также влияние температуры, влажности и других факторов окружающей среды на адгезионную прочность «волокно–матрица» [58].

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. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
3. 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.
4. Гращенко Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
5. Hughes J.D.H. The carbon fibre/epoxy interface – a review // Composites Science and Technology. 1991. Vol. 41. P. 13–45.
6. Kim J.-K., Mai Y.-W. Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites. Oxford: Elsevier, 1998. 486 p.
7. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: наука и технология. М.: Мир, 1991. 484 с.

8. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №3. С. 7–12.
9. Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Турусов Р.А. Высокопрочные армированные пластики // Химическая физика. 2012. №8. С. 50–59.
10. Яхьяева Х.Ш., Заиков Г.Е., Дебердеев Т.Р., Улитин Н.В. и др. Структурные основы межфазной адгезии (наноадгезии) в полимерных композитах // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №5. С. 68–70.
11. Козлов Г.В., Буря А.И., Алоев В.З., Яновский Ю.Г. Структурный аспект межфазной адгезии в углепластиках // Физическая мезомеханика. 2005. №2. С. 35–38.
12. Гуляев А.И., Петрова А.П., Зайцев Д.В., Раевских А.Н. Микроструктурный и фрактографический анализ клеевого соединения, выполненного эпоксидно-каучуковым клеем ВК-27 с подслоем фенолокаучукового клея ВК-25 // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. №6. С. 14–20.
13. Guigon M., Klinklin E. The interface and interphase in carbon fibre-reinforced composites // Composites. 1994. Vol. 25. P. 534–539.
14. Gao S.-L., Mader E., Zhandarov S.F. Carbon fibers and composites with epoxy resins: Topography, fractography and interphases // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 515–529.
15. Гарифуллин А.Р., Абдуллин И.Ш. Современное состояние проблемы поверхностной обработки углеродных волокон для последующего их применения в полимерных композитах в качестве армирующего элемента // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №7. С. 80–85.
16. Нелюб В.А., Белов П.А. Методы повышения стойкости углепластиков к деламации за счет управления адгезией волокна к матрице // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №5. Ст. 03. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 25.01.2019).
17. Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites // Progress in Materials Science. 2015. Vol. 73. P. 1–43.
18. Liu L., Jia C., He J. et al. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites // Composites Science and Technology. 2015. Vol. 121. P. 56–72.
19. Кузнецова В.А., Деев И.С., Семенова Л.В. Влияние модификации эпоксидных пленкообразующих композиций на их фазовую микроструктуру и адгезию к алюминиевому сплаву // Авиационные материалы и технологии. 2016. №1 (40). С. 72–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-72-78.
20. Кобец Л.П., Деев И.С. Структурообразование в термореактивных связующих и матрицах композиционных материалов на их основе // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 67–78.
21. Гуляев А.И., Шуртаков С.В. Количественный анализ микроструктуры граничного слоя «волокно–матрица» в углепластиках // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №7 (43). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.01.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-8-8.
22. Wu Q., Li M., Gu Y. et al. Nano-analysis on the structure and chemical composition of the interphase region in carbon fiber composite // Composites: Part A. 2014. Vol. 56. P. 143–149.
23. Munz M., Sturm H., Schulz E., Hinrichsen G. The scanning force microscope as a tool for the detection of local mechanical properties within the interphase of fibre reinforced polymers // Composites Part A. 1998. Vol. 29A. P. 1251–1259.
24. Downing T.D., Kumar R., Cross W.M. et al. Determining the interphase thickness and properties in polymer matrix composites using phase imaging atomic force microscopy and nanoindentation // Journal of Adhesion Science and Technology. 2000. Vol. 14. P. 1801–1812.
25. Gu Y., Li M., Wang J., Zhang Z. Characterization of the interphase in carbon fiber/polymer composites using a nanoscale dynamic mechanical imaging technique // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 3229–3235.
26. Niu Y.-F., Yang Y., Gao S., Yao J.-W. Mechanical mapping of the interphase in carbon fiber reinforced poly(ether-ether-ketone) composites using peak force atomic force microscopy: Interphase shrinkage under coupled ultraviolet and hydro-thermal exposure // Polymer Testing. 2016. Vol. 55. P. 257–260.

27. Afaghi-Khatibia A., Mai Y.-W. Characterisation of fibre/matrix interfacial degradation under cyclic fatigue loading using dynamic mechanical analysis // *Composites: Part A*. 2002. Vol. 33. P. 1585–1592.
28. Магомедов Г.М., Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В. Молекулярная подвижность и межфазные явления в композитах эпоксиполимер/стекловолокно // *Известия ДГПУ*. 2013. №4. С. 16–19.
29. Thomason J.L. Investigation of composite interphase using dynamic mechanical analysis: artifacts and reality // *Polymer Composites*. 1990. Vol. 11. P. 105–113.
30. Tsai H.C., Arocho A.M., Gause L.W. Prediction of fiber-matrix interphase properties and their influence on interface stress, displacement and fracture toughness of composite material // *Materials Science and Engineering*, 1990. Vol. A126. P. 295–304.
31. Gohil P.P., Shaikh A.A. Analytical investigation and comparative assessment of interphase influence on elastic behavior of fiber reinforced composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2010. Vol. 29. P. 685–699.
32. Turusov R.A., Manevich L.I. Contact layer method: Determining parameters of rigidity and true strength of an adhesion bond for a contact layer // *Polymer Science. Series D*. 2011. Vol. 4. P. 1–4.
33. Ерасов В.С., Макарычева А.И. Определение модуля упругости межфазной зоны в слоистом полимерном композиционном материале // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №2. С. 53–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-53-55.
34. Williams J.G., Donnellan M.E., James M.R., Morris W.L. Properties of the interphase in organic matrix composites // *Materials Science and Engineering*. 1990. Vol. A126. P. 305–312.
35. Lee S.-H., Wang S., Pharr G.M., Xu H. Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis // *Composites: Part A*. 2007. Vol. 38. P. 1517–1524.
36. Hardiman M., Vaughan T.J., McCarthy C.T. Fibrous composite matrix characterisation using nanoindentation: The effect of fibre constraint and the evolution from bulk to in-situ matrix properties // *Composites: Part A*. 2015. Vol. 68. P. 296–303.
37. Hardiman M., Vaughan T.J., McCarthy C.T. A review of key developments and pertinent issues in nanoindentation testing of fibre reinforced plastic microstructures // *Composite Structures*. 2017. Vol. 180. P. 782–798.
38. Herrera-Franco P.J., Drzal L.T. Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites // *Composites*. 1992. Vol. 23. P. 2–27.
39. Zhandarov S., Mader E. Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters // *Composites Science and Technology*. 2005. Vol. 65. P. 149–160.
40. Горбаткина Ю.А., Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю. и др. Сравнение различных методов оценки прочности соединений модифицированный эпоксидный полимер–твердое тело // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. №1. С. 16–20.
41. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно. М.: Химия, 1987. 192 с.
42. Ахматова О.В., Горбаткина Ю.А., Горбунова И.Ю. и др. Влияние наноразмерных частиц глины и термопластичного модификатора на адгезионную прочность соединений эпоксисаминного связующего с волокнами // *Пластические массы*. 2012. №10. С. 31–35.
43. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М. Адгезия модифицированных эпоксидных матриц к армирующим волокнам // *Высокомолекулярные соединения. Сер.: А*. 2016. №5. С. 439–447.
44. Горбаткина Ю.А., Журавлева О.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Чеботарев В.П. Влияние молекулярной массы полисульфона на адгезию эпоксиполисульфоновых связующих к волокнам // *Пластические массы*. 2017. №5–6. С. 14–17.
45. Баурова Н.И., Сергеев А.Ю. Структурные исследования механизма разрушения клеевых соединений после испытаний методом pull-out // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2014. №4. С. 24–28.
46. Сергеев А.Ю., Турусов Р.А., Баурова Н.И. Определение адгезионной прочности соединений на примере испытаний образцов методом выдергивания волокон из матрицы // *Композиты и наноструктуры*. 2017. №1. С. 52–62.
47. Котомин С.В. Оценка прочности адгезионной связи волокно – термопластичная матрица методом петли // *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2015. №12 (48). Ст. 05. URL: <http://engjournal.ru> (дата обращения: 25.01.2019).

48. Tandon G.P., Pagano N.J. Micromechanical analysis of the fiber push-out and re-push test // *Composites Science and Technology*. 1998. Vol. 58. P. 1709–1725.
49. Bechel V.T., Sottos N.R. A comparison of calculated and measured debond lengths from fiber push-out tests // *Composites Science and Technology*. 1998. Vol. 58. P. 1727–1739.
50. Zidi M., Carpentier L., Chateauminois A., Sidoroff F. Quantitative analysis of the micro-indentation behaviour of fibre-reinforced composites: development and validation of an analytical model // *Composites Science and Technology*. 2000. Vol. 60. P. 429–437.
51. Zidi M., Carpentier L., Chateauminois A., Kapsa P., Sidoroff F. Development of a micro-indentation model simulating different mechanical responses of the fibre/matrix interface // *Composites Science and Technology*. 2001. Vol. 61. P. 369–375.
52. Chandra N., Ghonem H. Interfacial mechanics of push-out tests: theory and experiments // *Composites: Part A*. 2001. Vol. 32. P. 575–584.
53. Hardiman M., Vaughan T.J., McCarthy C.T. The effect of fibre constraint in the nanoindentation of fibrous composite microstructures: A finite element investigation // *Computational Materials Science*. 2012. Vol. 64. P. 162–167.
54. Hu Z., Farahikia M., Delfanian F. Fiber bias effect on characterization of carbon fiber-reinforced polymer composites by nanoindentation testing and modeling // *Journal of Composite Materials*. 2015. Vol. 49. P. 3359–3372.
55. Wang S.-W., Khan A., Sands R., Vasudevan A.K. A novel nanoindenter technique for measuring fibre-matrix interfacial strengths in composites // *Journal of Materials Science Letters*. 1992. Vol. 11. P. 739–741.
56. Desaegeer M., Verpoest I. On the use of the micro-indentation test technique to measure the interfacial shear strength of fibre-reinforced polymer composites // *Composites Science and Technology*. 1993. Vol. 48. P. 215–226.
57. Janczak J., Burki G., Rohr L. Interfacial characterisation of MMCs and CMCs using SEM-pushout technique // *Key Engineering Materials*. 1997. Vol. 127–131. P. 623–630.
58. Haeberle D.C. The use of nanoindentation to determine composite interfacial shear strength and the effects of environmental aging: Thesis for the degree of Master of Science in Engineering Science and Mechanics. Blacksburg, 2001. 112 p.
59. Chawla N., Chawla K.K., Koopman M. et al. Thermal-shock behavior of a Nicalon-fiber-reinforced hybrid glass-ceramic composite // *Composites Science and Technology*. 2001. Vol. 61. P. 1923–1930.
60. Kumar R., Cross W.M., Kjerengtroen L., Kellar J.J. Fiber bias in nanoindentation of polymer matrix composites // *Composite Interfaces*. 2004. Vol. 11. P. 431–440.
61. Urena A., Rams J., Escalera M.D., Sanchez M. Characterization of interfacial mechanical properties in carbon fiber/aluminium matrix composites by the nanoindentation technique // *Composites Science and Technology*. 2005. Vol. 65. P. 2025–2038.
62. Tezcan J., Ozcan S., Gurung B., Filip P. Measurement and analytical validation of interfacial bond strength of PAN-fiber-reinforced carbon matrix composites // *Journal of Materials Science*. 2008. Vol. 43. P. 1612–1618.
63. Molina-Aldareguia J.M., Rodriguez M., Gonzalez C., LLorca J. An experimental and numerical study of the influence of local effects on the application of the fibre push-in test // *Philosophical Magazine*. 2011. Vol. 91. P. 1293–1307.
64. Mueller W.M., Moosburger-Will J., Sause M.G.R., Horn S. Microscopic analysis of single-fiber push-out tests on ceramic matrix composites performed with Berkovich and flat-end indenter and evaluation of interfacial fracture toughness // *Journal of the European Ceramic Society*. 2013. Vol. 33. P. 441–451.
65. Jager J., Sause M.G.R., Burkert F. et al. Influence of plastic deformation on single-fiber push-out tests of carbon fiber reinforced epoxy resin // *Composites: Part A*. 2015. Vol. 71. P. 157–167.
66. Zhang L., Ren C., Zhou C., Xu H., Jin X. Single fiber push-out characterization of interfacial mechanical properties in unidirectional CVI-C/SiC composites by the nano-indentation technique // *Applied Surface Science*, 2015. Vol. 357. P. 1427–1433.
67. Gallo S.C., Li X., Zhang Z., Charitidis C., Dong H. Viscoelastic response of carbon fiber reinforced polymer during push-out tests // *Composites Part A*. 2018. Vol. 112. P. 178–185.

УДК 66.017:666.7

С.В. Житнюк¹**ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-79-86

Карбид кремния обладает рядом уникальных физико-химических свойств. Исследования в области уплотнения материалов на основе карбида кремния в процессе синтеза показали, что перспективным методом консолидации является жидкофазное спекание с применением добавок различного состава, способствующих снижению температуры синтеза до 1850°C, интенсификации процессов диффузии, заполнению межзеренных пустот и перестройке зерен карбида кремния. В данной работе рассмотрены современные подходы к модификации керамики на основе карбида кремния добавками различного состава.

Ключевые слова: карбид кремния, спекающие добавки, жидкофазное спекание, горячее прессование, микроструктура, механические свойства, теплопроводность.

S.V. Zhitnyuk¹**EFFECT OF SINTERING ADDITIVES ON THE PROPERTIES
OF SILICON CARBIDE-BASED CERAMICS (review)**

Silicon carbide has a number of unique physical and chemical properties. Studies in the field of silicon carbide-based materials densification in the synthesis process have shown that a promising method of consolidation is liquid-phase sintering with the additives of different composition, contributing to reduction of the synthesis temperature to 1850°C, intensification of diffusion processes, filling of intergranular pores and restructuring of silicon carbide grains. In this paper the modern approaches to modification of silicon carbide-based ceramics with the additives of different composition are considered.

Keywords: silicon carbide, sintering additives, liquid-phase sintering, hot pressing, microstructure, mechanical properties, thermal conductivity.

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

Карбид кремния обладает рядом уникальных физико-химических свойств, среди которых значительная твердость и механическая прочность при высоких температурах, высокая теплопроводность и низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), превосходная износостойкость и сопротивление воздействию агрессивных сред [1–9]. Керамика на основе карбида кремния находит широкое применение в автомобильной и авиакосмической промышленности в качестве конструкционного, полупроводникового, абразивного, а также высокотемпературного материала для изготовления деталей двигателей, электроники, тепловых установок [10–16]. По мнению некоторых исследователей, объемы производимой керамики на основе SiC, Al₂O₃, ZrO₂ на мировом рынке конструкционных материалов существенно вырастут в ближайшем будущем [17].

Среди методов получения керамики на основе карбида кремния наиболее распространены реакционное спекание, спекание без приложения давления, горячее прессование и искровое плазменное спекание [18, 19]. Каждый метод имеет свои особенности и недостатки, однако ключевыми являются высокие температуры спекания ($\sim 2000^\circ\text{C}$), влекущие за собой значительную энерго- и ресурсоемкость и неудовлетворяющие растущим требованиям научно-технического прогресса показатели основных свойств керамики. Исследования в области уплотнения материалов на основе карбида кремния в процессе синтеза показали, что перспективным методом консолидации является жидкофазное спекание с применением добавок различного состава, способствующих снижению температуры синтеза до 1850°C , интенсификации процессов диффузии, заполнению межзеренных пустот и перестройке зерен карбида кремния. Кроме того, каждая добавка вносит индивидуальный вклад в характеристики синтезированного материала. Такими добавками являются соединения: Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , CaO , MgO , La_2O_3 , SiO_2 , Sc_2O_3 , AlN и некоторые другие [19–21].

В данной работе рассмотрены современные подходы к модификации керамики на основе карбида кремния добавками различного состава.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы (ККМ)» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Процессы, протекающие во время жидкофазного спекания

Формирование структуры керамических материалов во время обжига в большинстве случаев сопровождается повышением плотности и прочности спекаемого тела. В течение процесса консолидации протекает ряд физико-химических превращений, обусловленных массопереносом, происходящим в результате стремления системы снизить поверхностную энергию. Существует несколько механизмов перераспределения вещества: диффузионный (перенос вещества с большей поверхностной энергией в местах соприкосновения зерен на частицы с меньшей свободной энергией); жидкофазный (смачивание зерен основного материала жидкой фазой и ее растекание по поверхности частиц под действием капиллярных сил с последующим заполнением межзеренных пор и перестройкой частиц); процесс «растворение–перекристаллизация» (частичное растворение зерен кристаллической фазы в жидкости и последующее осаждение вещества на других зернах); пластическая деформация (уплотнение материала при воздействии температуры и давления) и некоторые другие [20, 22]. Наблюдаются также процессы образования вторичных продуктов, являющихся результатом фазовых переходов и реакций химического взаимодействия карбида кремния, спекающих добавок и газовой среды в печи. Керамику на основе карбида кремния синтезируют методом жидкофазного спекания как с приложением давления, так и без него, поэтому химические превращения, а также каждый из перечисленных механизмов массопереноса проявляют себя в той или иной степени.

Влияние спекающих добавок на свойства керамики на основе карбида кремния

Ключевыми факторами, оказывающими непосредственное влияние на эффективность спекания в присутствии жидкой фазы, являются: поверхностное натяжение на границе раздела фаз, вязкость жидкой фазы, размер частиц кристаллической фазы, равномерное распределение спекающей добавки между зернами основного материала. В работе [20] в качестве спекающей добавки использовали иттрий-алюминиевый гранат ($3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$). Угол смачивания поверхности карбида кремния расплавом иттрий-алюминиевого граната, по данным автора работы [20], при температуре $>1750^\circ\text{C}$

составляет 5–10 градусов, что создает перспективу синтезировать материал на основе SiC с близким к теоретическому значению плотности. В работе применяли порошки α -SiC и β -SiC, содержание спекающей добавки составило 5 и 10% (по массе). Обжиг материала проводили в атмосфере аргона при температуре $1930 \pm 10^\circ\text{C}$, выдержке 1 и 4 ч без приложения давления и при температуре $1850 \pm 10^\circ\text{C}$, выдержке 15 и 90 мин при давлении 30 МПа. Наилучшими физико-механическими показателями обладала керамика состава 10% (по массе) α -SiC, 80% (по массе) β -SiC и 10% (по массе) $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. В результате обжига без приложения давления с выдержкой 1 ч относительная плотность составила 98,5%, прочность при изгибе 460 ± 10 МПа при комнатной температуре, коэффициент трещиностойкости $4,5 \pm 0,1$ МПа $\sqrt{\text{м}}$, твердость по Виккерсу $20,4 \pm 0,1$ ГПа; в результате горячего прессования с выдержкой 15 мин относительная плотность составила 98,9%, прочность при изгибе 570 ± 10 МПа при комнатной температуре, коэффициент трещиностойкости $6,0 \pm 0,1$ МПа $\sqrt{\text{м}}$, твердость по Виккерсу $22,2 \pm 0,1$ ГПа. Микроструктура синтезированной керамики характеризовалась равноосными зернами правильной формы размером не более 4 мкм и равномерным распределением модифицирующей добавки в объеме материала. Высокий уровень механических свойств связан с незавершенным фазовым переходом β -модификации карбида кремния в α -SiC, влекущим за собой удлинение зерен и, как следствие, повышение пористости [20].

Авторы работы [23] также получили керамику на основе карбида кремния с равномерно распределенной спекающей добавкой и мелкозернистой структурой. При использовании в качестве модификатора иттрий-алюминиевого граната в количестве 5% (по массе) и температуре синтеза 1950°C механическая прочность составила 650 МПа. По мнению авторов работы [23], разница значений ТКЛР соединений $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и SiC ($4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) приводит к появлению микротрещин на границе раздела фаз во время охлаждения керамического материала, что способствует рассеянию энергии магистральных трещин и их торможению. Следовательно, такой материал способен обладать повышенной трещиностойкостью.

Достаточно большое внимание исследователи уделяют изучению особенностей жидкофазового спекания и свойств синтезированной керамики на основе карбида кремния, модифицированной добавками состава $3\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (где Re: La^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}). Безусловно, наибольшее распространение получил иттрий-алюминиевый гранат, однако, по мнению многих авторов, другие комбинации Al_2O_3 и AlN с Y_2O_3 или иными редкоземельными оксидами не менее эффективно влияют на процессы спекания [24, 25]. Например, показано, что в результате применения менее дорогостоящего оксида лантана вместо оксида иттрия основные характеристики спеченного материала остаются на том же уровне, а температура синтеза увеличивается на 50°C [26].

Керамика на основе карбида кремния широко применяется в качестве конструкционного материала благодаря превосходным механическим характеристикам. Однако материалы, содержащие SiC, также обладают хорошими тепло- и электрофизическими свойствами. При комнатной температуре ширина запрещенной зоны карбида кремния составляет 2,4; 3,0; 3,2 и 3,3 эВ для 3С, 6Н, 4Н и 2Н политипных разновидностей кристаллических фаз соответственно [27]. Исследования электрических характеристик керамики на основе SiC проводят на протяжении трех последних десятилетий с целью контролировать и улучшить ее электропроводность, которая сильно зависит от модифицирующих добавок и среды обжига. По некоторым данным, керамика, спеченная в среде азота, проявляет лучшую электропроводность, чем керамика того же состава, спеченная в аргоне. Такой эффект возникает за счет легирования кристаллической решетки карбида кремния атомами азота, источником которых может быть не только атмосфера в печи, но и дополнительно вводимые нитриды металлов (AlN, BN, Si_3N_4 , TiN и др.) [28].

Так, в работе [29] синтезировали материал, содержащий 63% (объемн.) β -SiC, 35% (объемн.) ZrN и 2% (объемн.) Y_2O_3 - Sc_2O_3 . Температура обжига составила 2000°C, выдержка 3 ч при давлении 40 МПа в среде азота. Микроструктура керамики представлена равноосными зернами карбида кремния и образовавшимся в процессе синтеза Zr_2CN . Средний размер зерен не превышал 3 мкм (рис. 1). Теплопроводность полученного материала составила 81 Вт/(м·К), удельная электропроводность $2,3 \cdot 10^5$ Ом⁻¹·м⁻¹. Значение удельной электропроводности, по данным авторов работы [29], на порядок больше, чем самый высокий показатель той же характеристики когда-либо регистрируемый для керамики на основе карбида кремния. Такой результат связан с полным отсутствием фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC, легированием зерен карбида кремния атомами азота и образовавшимся в процессе синтеза Zr_2CN , удельная электропроводность которого составляет $4,8 \cdot 10^6$ Ом⁻¹·м⁻¹.

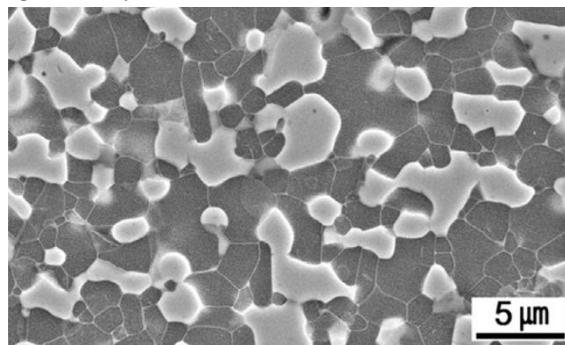


Рис. 1. Микроструктура керамики, содержащей 63% (объемн.) β -SiC, 35% (объемн.) ZrN и 2% (объемн.) Y_2O_3 - Sc_2O_3 [29]

В качестве добавки, модифицирующей керамику на основе карбида кремния, также применяют нитрид алюминия. В работе [30] исследовали характеристики керамики, содержащей 50% (по массе) α -SiC, 40% (по массе) AlN и 10% (по массе) Y_2O_3 -BaO-SiO₂. Модифицирующая добавка в системе оксидов бария и кремния обладает довольно низкой температурой появления жидкой фазы, а нитриду алюминия присущи высокая теплопроводность, низкие плотность и электропроводность. Обжиг проводили в среде азота при температуре 1850°C с выдержкой 1 ч без приложения давления. Синтезированная керамика обладала следующими характеристиками: температуропроводность 26,21 мм²/с, теплопроводность 61,02 Вт/(м·К), диэлектрическая проницаемость 33–37, тангенс угла диэлектрических потерь 0,4–0,5 в диапазоне частот 12,4–18 ГГц (с увеличением частоты воздействующих на материал электромагнитных волн оба показателя уменьшались). Микроструктура представлена равноосными зернами размером ~4 мкм (рис. 2).

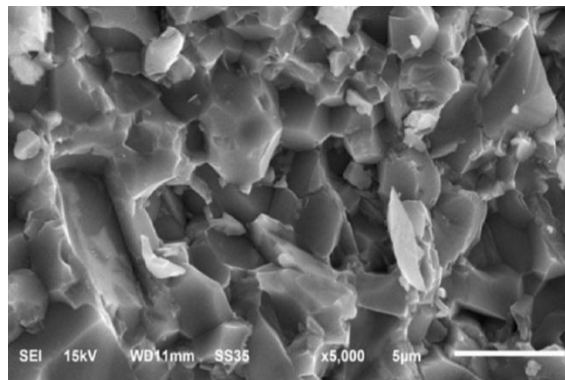


Рис. 2. Поверхность разрушения керамики, содержащей 50% (по массе) SiC, 40% (по массе) AlN и 10% (по массе) Y_2O_3 -BaO-SiO₂ [30]

Теплопроводность однофазной керамики на основе SiC и AlN составляет 270 и 200 Вт/(м·К) соответственно [31, 32]. Значительное отличие теплопроводности синтезированного материала авторы работы [30] объясняли рассеянием фононов порами и различными дефектами, образовавшимися в результате формирования твердого раствора SiC–AlN и других фаз на границах зерен. Дефекты, а также фазовые и межзеренные границы, ограничивают способность керамики передавать тепло, так как она обусловлена взаимодействием соседних атомов кристаллической решетки.

Как следует из данных работы [30], микро- и макродефекты в материале, образовавшиеся в результате формирования вторичных фаз, оказывают значительное влияние на тепло- и электрофизические характеристики керамики на основе карбида кремния, модифицированной добавками различного состава. Особое внимание этой проблеме уделено авторами работы [33], которые дают следующие рекомендации по выбору добавок, активирующих спекание керамики, содержащей SiC:

- необходимо использовать спекающие добавки, не содержащие соединения алюминия, так как алюминий способствует созданию вакансий по кремнию, согласно следующему уравнению: $Al_2O_3 \rightarrow 2Al_{Si}' + 3O_C'' + V_{Si}'''$. Такие вакансии становятся дополнительными центрами рассеяния фононов, что снижает теплопроводность;

- целесообразно использовать спекающие добавки, способствующие удалению кислорода из пустот в кристаллической решетке карбида кремния. Присутствие кислорода также приводит к созданию дополнительных вакансий по кремнию, согласно следующему уравнению: $SiO_2 \rightarrow Si_{Si} + 2O_C'' + V_{Si}'''$;

- крайне желательно минимизировать содержание оксидных добавок, так как теплопроводность оксидов и вторичных оксидных фаз, образовавшихся на границах зерен карбида кремния в процессе обжига, значительно ниже теплопроводности SiC.

Так, в работе [33] для спекания порошка β -SiC в качестве спекающей добавки выбрана оксидная композиция Y_2O_3 – Sc_2O_3 –MgO. По данным авторов этой работы, применение оксида магния положительно сказывается на теплопроводности, так как MgO не растворяется в кристаллической решетке SiC. Сочетание щелочноземельного оксида с редкоземельными оксидами также способствует получению материала с высокой плотностью при температуре $<1900^\circ C$. Содержание модификатора ограничили 1,87% (по массе). Образцы спекали в среде аргона (SCA) и азота (SCN). Обжиг проводили при температуре $1850^\circ C$, выдержке 2 ч и давлении 30 МПа. Относительная плотность керамики в обоих случаях составила 99,9%. В таблице приведены механические свойства полученных материалов [33]. Микроструктура представлена равноосными зернами со средним размером 0,59 и 0,51 мкм для образцов SCA и SCN соответственно, что, по мнению авторов работы [33], стало причиной высоких показателей механических характеристик (рис. 3). Разница в значении прочности при изгибе вызвана отличием среднего размера зерен и химического состава межзеренной фазы, которая для образцов SCA представлена стеклом композиции Y–Sc–Mg–Si–OC, а для образцов SCN: Y–Sc–Mg–Si–OCN.

Механические свойства горячепрессованной керамики на основе SiC, содержащей Y_2O_3 – Sc_2O_3 –MgO [33]

Обозначение образцов	Трещиностойкость, МПа $\sqrt{м}$	Прочность при изгибе, МПа	Твердость по Виккерсу, ГПа
SCA	4,7±0,3	800±57	24,5±0,8
SCN	4,3±0,3	1077±46	25,4±1,2

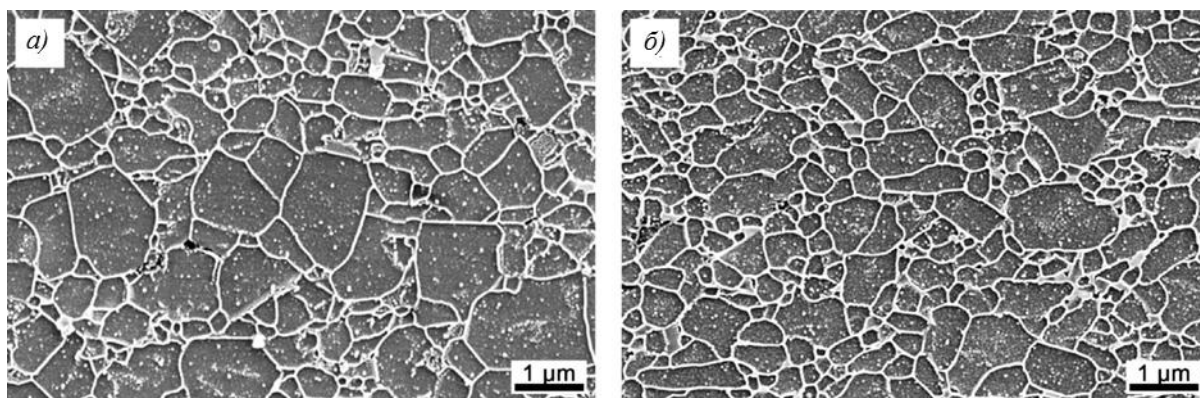


Рис. 3. Микроструктура горячепрессованной керамики на основе SiC, содержащей Y_2O_3 – Sc_2O_3 – MgO , после спекания образцов в среде аргона (а) и азота (б) [33]

Исследовали также влияние модифицирующей добавки на теплофизические свойства синтезированной керамики. Для образцов SCA температуропроводность составила $39,9 \text{ мм}^2/\text{с}$, теплопроводность $113,9 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; для образцов SCN: $39,7 \text{ мм}^2/\text{с}$ и $99,3 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ соответственно [33]. Различие показателей теплопроводности авторы работы [33] объясняли следующим:

- размер зерен $<1 \text{ мкм}$ в обоих случаях обуславливал наличие большого количества межзеренных границ на единицу объема, которые препятствовали распространению тепловых упругих волн, а следовательно, снижали теплопроводность. Поскольку средний размер зерен образцов SCA больше, теплопроводность этой керамики выше;
- содержание кислорода в пустотах кристаллической решетки карбида кремния уменьшилось с изначального значения $0,67\%$ (по массе) в порошке β -SiC до $0,23\%$ (по массе) в керамике SCA и $0,30\%$ (по массе) в керамике SCN.

Помимо этого, общее снижение теплопроводности материалов, по сравнению с показателями однофазной керамики на основе SiC, связано с тем, что $\sim 58\%$ β -модификации карбида кремния перешло в α -SiC. Такой трансформационный переход привел к образованию межфазных границ, ставших дополнительными центрами рассеяния фононов [33].

Заключение

Использование модифицирующих добавок, интенсифицирующих процесс жидкофазного спекания керамики на основе карбида кремния, представляется весьма перспективным для получения материалов, обладающих высоким уровнем механических, тепло- и электрофизических свойств. Применение таких материалов, вероятно, позволит в ближайшем будущем решить широкий спектр задач, возникших перед конструкторами и материаловедом. Однако немаловажным остается тот факт, что добавки, активизирующие процесс консолидации основного материала, неизменно становятся дополнительными фазами, обладающими своими собственными характеристиками, которые существенно меняются при высоких температурах. Более того, значительное количество модификаторов может привести как к испарению жидкой фазы, так и к химической реакции с карбидом кремния, что негативно скажется на уплотнении материала. Для эффективного применения спекающих добавок необходимо вводить минимально возможное их количество и повышать однородность их распределения.

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., Фоломейкин Ю.И., Столярова В.Л., Лопатин С.И. Процессы взаимодействия ниобий-кремниевого расплава с огнеупорной керамикой // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. №9. С. 1542–1546.
3. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. УрО РАН, 2016. С. 25–26.
4. Каблов Е.Н., Жестков Б.Е., Гращенков Д.В., Сорокин О.Ю., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л. Исследование окислительной стойкости высокотемпературного покрытия на SiC-материале под воздействием высокоэнтальпийного потока // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. №6. С. 704–711.
5. Житнюк С.В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава: дис. ... канд. техн. наук. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 174 с.
6. Березовский В.В., Шавнев А.А., Ломов С.Б., Курганова Ю.А. Получение и анализ структуры дисперсноупрочненных композиционных материалов системы Al–SiC с различным содержанием армирующей фазы // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 17–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-17-23.
7. Сорокин О.Ю., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А., Осин И.В. Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 11–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-11-16.
8. Гришина О.И., Шавнев А.А., Серпова В.М. Особенности влияния структурных параметров на механические характеристики металлического композиционного материала на основе алюминиевых сплавов, упрочненных частицами карбида кремния (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 24–27. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-24-27.
9. Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В., Ходыкин Л.Г., Нигметов М.С. Исследование влияния добавки кремния на фазовый состав алюминиевых композиционных материалов, армированных частицами карбида кремния // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 35–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-35-38.
10. Fides M., Kovalcikova A., Hvizdos P. et al. Mechanical and tribological properties of electrically conductive SiC based cermets // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2017. No. 65. P. 76–82.
11. Lee K.N. Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics // Surface and Coatings Technology. 2000. No. 133. P. 1–7.
12. Jianxin D., Lili L., Jianfeng L. et al. Development of SiC/(W, Ti)C gradient ceramic nozzle materials for sand blasting surface treatments // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2007. No. 25. P. 130–137.
13. Gupta S., Sharma S.K., Kumar B.V.M., Kim Y.-W. Tribological characteristics of SiC ceramics sintered with a small amount of yttria // Ceramics International. 2015. No. 41. P. 14780–14789.
14. Ji R., Liu Y., Zhang Y., Wang F. Machining performance of silicon carbide ceramic in end electric discharge milling // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2011. No. 29. P. 117–122.
15. Jianxin D., Lili L., Jinlong Z., Junlong S. Erosion wear of laminated ceramic nozzles // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2007. No. 25. P. 263–270.
16. Sharma S.K., Kumar B.V.M., Kim Y.-W. Tribological behavior of silicon carbide ceramics – a review // Journal of the Korean Ceramic Society. 2016. No. 53. P. 581–596.
17. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2004. 408 с.
18. Low I.M., Sakka Y., Hu C.F. MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments // Engineering Science Reference. 2013. 649 p.
19. Heimann R.B. Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 553 p.
20. Перевислов С.Н. Роль модификации структуры спеченных и горячепрессованных SiC-материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. №10. С. 18–24.

21. Jang S.H., Kim Y.-W., Kim K.J. Electrical and thermal properties of SiC–Zr₂CN composites sintered with Y₂O₃–Sc₂O₃ additives // *Journal of the European Ceramic Society*. 2017. Vol. 37. P. 477–484.
22. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
23. Omori M., Takei H. Preparation of Pressureless Sintered SiC–Y₂O₃–Al₂O₃ // *Journal of Materials Science*. 1988. No. 23. P. 3744–3749.
24. Zhou Y., Hirao K., Toriyama M. et al. Effects of Intergranular Phase Chemistry on the Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Carbide Ceramics Densified with Rare–Earth Oxide and Alumina Additives // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84. No. 7. P. 1642.
25. Liu D.-M. Oxidation of Polycrystalline–Silicon Carbide Ceramic // *Ceramics International*. 1997. Vol. 23. No. 5. P. 425.
26. Dijen F.K., Mayer E. Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide // *Journal of the European Ceramic Society*. 1996. No. 16. P. 413–420.
27. Iwata H.P., Lindefelt U., Oberg S., Briddon P.R. Stacking faults in silicon carbide // *Physica B Condensed Matter*. 2003. Vol. 340–342. P. 165–170.
28. Kim Y.-W., Cho T.Y., Kim K.J. Effect of grain growth on electrical properties of silicon carbide ceramics sintered with gadolinia and yttria // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. No. 35. P. 4137–4142.
29. Jang S.H., Kim Y.-W., Kim K.J. Electrical and thermal properties of SiC–Zr₂CN composites sintered with Y₂O₃–Sc₂O₃ additives // *Journal of the European Ceramic Society*. 2017. No. 37. P. 477–484.
30. Gu J., Sang L., Pan B. et al. Thermal Conductivity and High–Frequency Dielectric Properties of Pressureless Sintered SiC–AlN Multiphase Ceramics // *Materials*. 2018. No. 11 (6). P. 969.
31. Virkar A.V., Jackson T.B., Culter R.A. Thermodynamic and kinetic effects of oxygen removal on the thermal conductivity of aluminum nitride // *Journal of the American Ceramic Society*. 1989. No. 72. P. 2031–2042.
32. Nakano H., Watari K., Kinemuchi Y. et al. Microstructural characterization of high–thermal–conductivity SiC ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. No. 24. P. 3685–3690.
33. Kim Y.-H., Kim Y.-W., Lim K.-Y., Lee S.-J. Mechanical and thermal properties of silicon carbide ceramics with yttria–scandia–magnesia // *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39 (2–3). P. 144–149.

УДК 620.1

С.В. Кондрашов¹, А.А. Пыхтин¹, Л.В. Соловьянчик¹, В.А. Большаков¹, Б.Ф. Павлюк¹,
Э.Р. Бадаמיшина², А.С. Джалмуханова², С.В. Карпов²

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ АДГЕЗИИ ЛЬДА К ПОЛИУРЕТАНОВЫМ ПОКРЫТИЯМ ОТ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-87-95

Разработка материалов, предотвращающих обледенение различных конструкций, является одной из актуальных задач современной полимерной промышленности. В данной работе проведены исследования адгезионных характеристик льда к покрытиям на основе полиуретанов различных марок: полипропиленгликоль, полибутиленадипинат, поликапролактондиол, фторсодержащий олигодидиол марки МАОК, в том числе модифицированных углеродными нанотрубками Таунит-МД. Проведены исследования зависимости динамического модуля упругости полимерных матриц от температуры.

Показано, что модуль упругости исследованных покрытий лежит в диапазоне от 116 до 297 МПа. Величина адгезии льда к исследуемым покрытиям составляет от 40 до 210 кПа. Введение в состав исходных полиуретановых композиций углеродных нанотрубок приводит к снижению температуры стеклования покрытий. Установлено, что величина адгезии льда к исследуемым покрытиям определяется толщиной покрытия, плотностью сетки поперечных химических швов, а также структурой физической сетки зацепления.

Ключевые слова: адгезия льда, обледенение, полиуретановые покрытия, антиобледенительные покрытия, функциональные покрытия.

S.V. Kondrashov¹, A.A. Pykhtin¹, L.V. Solovyanchik¹, V.A. Bolshakov¹, B.Ph. Pavlyuk¹,
E.R. Badamshina², A.S. Dzhal mukhanova², S.V. Karpov²

RESEARCH OF DEPENDENCE OF ADHESION OF ICE TO POLYURETHANE COATINGS FROM THEIR PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES

Development of the materials preventing frosting of various designs is one of relevant tasks of the modern polymeric industry. In this work, we studied the adhesion characteristics of ice to coatings based on polyurethanes of various grades: polypropylene glycol, polybutylene adipate, polycaprolactone diol, fluorine-containing oligodiol of the MAOK brand, including those modified with carbon Taunit-MD nanotubes. Researches of dependence of the dynamic module of elasticity of polymeric matrixes on temperature are conducted.

It is shown that the elastic modulus of the investigated coatings lies in the range from 116 to 297 MPa. The amount of adhesion of ice to the investigated coatings ranges from 40 to 210 kPa. Introduction to structure of initial polyurethane compositions of carbon nanotubes leads to decrease in glass transition temperature the coatings. It is established, that the size of adhesion of ice to the studied coatings is defined by the coatings thickness, density of a grid of cross chemical stitchings and also structure of a physical grid of gearing.

Keywords: ice adhesion, icing, polyurethane coatings, anti-icing coatings, functional coatings.

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук» [Federal State Budgetary Institution of Science «Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences»]; e-mail: office@icp.ac.ru

Введение

В настоящее время разработка функциональных материалов, позволяющих решить ряд технологических и эксплуатационных вопросов, занимает особое место в современном материаловедении [1–6]. Одной из самых актуальных задач, в частности для авиастроения, является предотвращение обледенения различных конструкций [7, 8].

Обледенение происходит в результате понижения температуры в условиях повышенной влажности, оседания тумана, дождя или брызг. Нарастание льда на проводах линий электропередач (ЛЭП), контактных сетях железнодорожного и городского электротранспорта может достигать 20 см [9], что приводит к обрыву проводов, обрушению опор и человеческим жертвам. Образование сосулек на наклонных крышах, козырьках и навесах в регионах наступает одновременно и массово, чтобы предотвратить это явление необходимы значительные капитало- и энергозатраты. Обледенение лопастей ветровых электрогенераторов [10], морских нефтедобывающих платформ [11] и корабельных надстроек [12] неизбежно приводит к разрушению конструкций, ухудшению их характеристик и, как следствие, существенным финансовым потерям. Наиболее остро проблема обледенения стоит для воздушных судов, особенно так называемое «топливное обледенение», которое может возникнуть при положительных температурах – даже при +15°C. Обледенение несущих плоскостей летательных аппаратов – хвостового оперения, передней кромки крыла, воздухозаборника двигателя, лопасти винтов [13] – приводит к увеличению сопротивления, падению скорости полета, ухудшению устойчивости и управляемости летательного аппарата, что является частой причиной аварий, неминуемо приводящих к гибели всех пассажиров.

Новые и традиционные способы борьбы с обледенением, такие как ультразвуковая очистка, омический нагрев, механическое удаление льда, требуют усложнения конструкции, больших трудовых и энергетических затрат. Использование антиобледенительных реагентов на основе солей и летучих компонентов не гарантирует отсутствия обледенения, а лишь замедляет скорость нарастания льда, кроме того, это является кратковременным решением. Применение таких веществ также может приводить к возникновению экологических проблем [14–16].

Существенно увеличить эффективность работы систем, предотвращающих обледенение, позволяет использование антиобледенительных покрытий, обладающих малой адгезией льда к поверхности. Именно этим объясняется пристальный интерес исследователей к разработке материалов такого типа [17, 18].

В качестве антиобледенительных покрытий могут быть использованы сверхгидрофобные и *slip* поверхности, покрытия на основе органогелей, а также кремнийорганических олигомеров [18], которые за счет малого контакта капли с поверхностью позволяют увеличить задержку времени замерзания капель воды, а также повысить их транспортную способность. Эффективность таких покрытий доказана не только лабораторными измерениями, но и экспериментами, моделирующими натурные условия эксплуатации [19, 20]. Ряд авторов связывают малую адгезию льда с низкой поверхностной энергией покрытий на основе полидиметилсилоксана и его фторсодержащих блок-сополимеров [21–25].

Однако исследования, проведенные авторами работ [19, 26, 27], позволяют предположить, что малая адгезия льда определяется не только величиной поверхностной энергией, но и в той же степени деформативной способностью таких покрытий. Это обстоятельство открывает подход к поиску новых полимерных матриц для антиобледенительных покрытий, обладающих большей стойкостью к воздействию эксплуатационных факторов – в частности, к истиранию.

Цель данной работы – исследование адгезионных характеристик льда к полиуретановым покрытиям, в том числе модифицированных углеродными нанотрубками.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15. «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

В качестве полимерной матрицы исследуемых покрытий использованы полиуретаны различных марок, которые широко применяются в промышленности: полипропиленгликоль (ППГ), полибутиленадипинат (ПДЭГА), поликапролактондиол (ПКЛ) и фторсодержащий олигодиол марки МАОК, синтезированные по методике, описанной в работе [28].

Для модификации данных составов использованы углеродные нанотрубки (УНТ) марки Таунит-МД производства ООО «НаноТехЦентр».

Для дезагрегации нанотрубок их подвергали ультразвуковой обработке в полиуретановой дисперсии в присутствии поверхностно-активного вещества марки TW-80. Содержание нанотрубок составляло 0,5% (по массе).

Как исходные, так и наполненные нанотрубками дисперсии полиуретанов наносили на подложки из полиамида с адгезионным подслоем методом полива. Полученные покрытия выдерживали 1 сут при комнатной температуре, после чего еще 1 сут – при температуре 60°C.

Для измерения величины модуля упругости использовали прибор DMA 861 фирмы Mettler-Toledo в температурном диапазоне от -50 до +100°C при скорости нагрева 5°C/мин, амплитуде деформации 5 мкм, силе нагружения 13 Н, частоте нагружения 1 Гц. Выбран режим деформации – сдвиг, температура измерения -15°C.

Необходимо отметить, что использованная методика измерения дает эффективное значение величины модуля сдвига

$$E=G/h, \quad (1)$$

где G – истинное значение модуля; h – толщина покрытия.

На рис. 1 приведены типичные кривые зависимости модуля сдвига от температуры для покрытий на основе полиуретана марки МАОК в исходном состоянии и модифицированного УНТ. Как видно из приведенных кривых, при данной температуре покрытия находятся в стеклообразном состоянии. Повышение значения модуля сдвига перед «расстекловыванием» полимерной матрицы, вероятно, связано с увеличением площади контакта при нагревании покрытия.

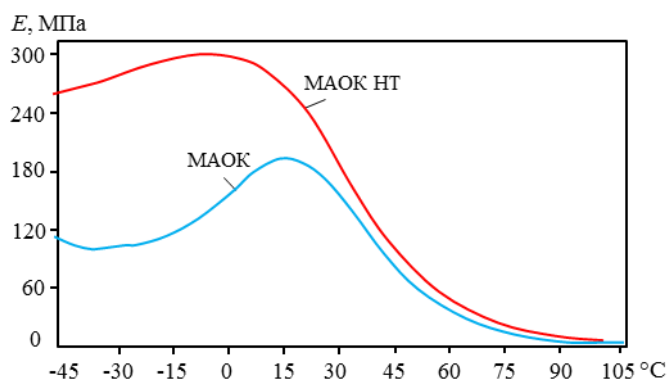


Рис. 1. Типичные кривые температурной зависимости модуля сдвига (E) для покрытий на основе полиуретана марки МАОК в исходном состоянии и модифицированного УНТ

Краевой угол смачивания определяли при помощи установки ОСА 15. Угол оттекания покрытий определяли по форме капли объемом 20 мкл.

Для измерения адгезии льда к поверхности покрытия на его поверхность «примораживали» часть батистовой ленты размером 20×20 мм, которую перед этим обильно смачивали дистиллированной водой. Перед испытанием образцы термостатировали при температуре -15°C в течение 12 ч. Подложку с покрытием и свободный (несмоченный) конец ленты закрепляли в зажимах разрывной машины. Для испытаний использовали разрывную машину Zwick/Roell Z100, снабженную холодильной камерой. Скорость движения зажимов составляла 10 мм/мин при температуре проведения испытаний -15°C. За величину адгезии принимали нагрузку в момент отрыва ленты от покрытия, нормированную на площадь контакта ленты с покрытием.

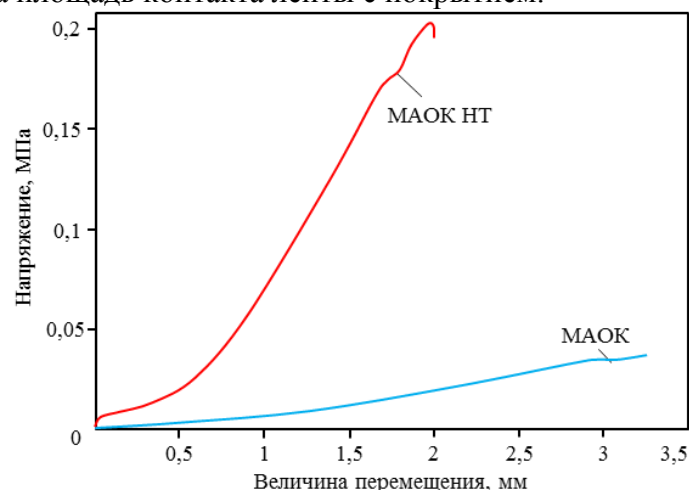


Рис. 2. Типичная зависимость напряжения от деформации для покрытий на основе полиуретана марки МАОК в исходном состоянии и модифицированного УНТ

На рис. 2 приведены зависимости напряжения от деформации в ходе испытаний для покрытий на основе полиуретана марки МАОК в исходном состоянии и модифицированного УНТ. Видно, что величина напряжения для исследуемых покрытий нелинейно возрастает с увеличением деформации. Следует отметить, что подобный характер зависимости напряжения от деформации наблюдался для всех исследованных образцов.

Результаты и обсуждение

В таблице приведены характеристики исследованных полиуретановых покрытий: динамический модуль сдвига E (при температуре -15°C), адгезия льда σ , температура стеклования T_c , угол оттекания $\theta_{гес}$, краевой угол смачивания ϕ , толщина покрытия h .

Характеристики полиуретановых покрытий

Тип покрытия	Динамический модуль сдвига E , МПа	Адгезия льда к покрытию σ , кПа	Температура стеклования T_c , °C	Угол оттекания $\theta_{гес}$	Краевой угол смачивания ϕ	Толщина покрытия h , мм
					градус	
МАОК	116	40	21,28	20	57,29	0,75
ПДЭГА с УНТ	135	70	28,48	31	66,78	0,46
ПКЛ с УНТ	139	80	5,07	30	67,6	0,21
ПКЛ	149	140	26,43	34	67,6	0,56
ППГ с УНТ	200	140	28,28	22	47,4	0,51
ППГ	211	190	29,83	19	46,2	0,47
ПДЭГА	250	160	29,64	29	65,09	0,68
МАОК с УНТ	297	210	7,95	31	56,56	0,40

Как видно из приведенных в таблице данных, эффективный модуль упругости исследованных покрытий находится в диапазоне значений – от 116 до 297 МПа. При этом величина адгезии увеличивается от 40 до 210 кПа. Введение в состав исходных композиций УНТ приводит к снижению температуры стеклования покрытий. Однако если в случае покрытий на основе ПДЭГ и ППГ уменьшение температуры стеклования составляет 1,1–1,5°C, то в случае покрытий на основе МАОК и ПКЛ температура снижается существенно – на 13–21°C. Механизм данного эффекта требует дальнейшего исследования.

Величина угла оттекания исследованных покрытий лежит в интервале – от 19 до 34 градусов, что не может объяснить существенного изменения величины адгезии льда к покрытиям [21]. Все исследованные покрытия являются гидрофильными. Величина краевого угла смачивания изменяется от 46 до ~67 градусов. Введение в состав покрытия УНТ не приводит к заметным изменениям краевого угла смачивания.

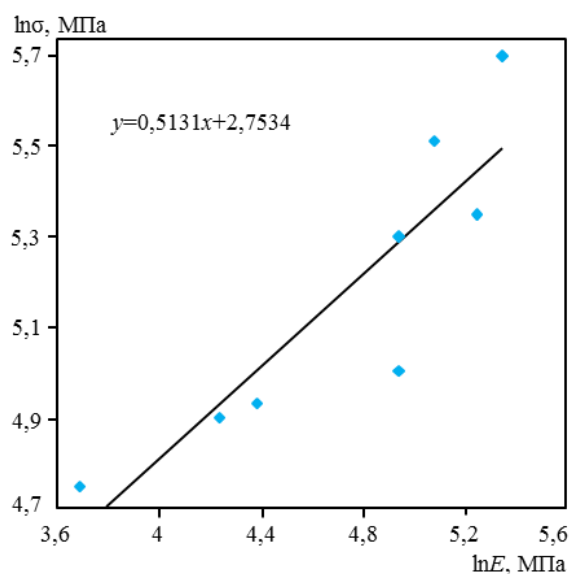


Рис. 3. Зависимость величины адгезии льда к исследованным покрытиям от величины эффективного модуля сдвига в логарифмических координатах

На рис. 3 приведена зависимость величины адгезии льда к исследованным покрытиям от величины эффективного модуля сдвига в логарифмических координатах. Видно, что в логарифмических координатах экспериментальная зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией с тангенсом угла наклона, равным 0,51. Таким образом, величина адгезии оказывается пропорциональной $\sqrt{E}$.

Из результатов, приведенных в таблице, следует, что все исследованные покрытия имеют температуру стеклования выше, чем температура испытания при определении адгезии, т. е. все покрытия во время испытаний находились в стеклообразном состоянии. В этом случае величина модуля упругости E определяется не только толщиной покрытия и плотностью сетки поперечных химических сшивок, но и (возможно, в большей степени) структурой физической сетки зацепления. Вероятно, это обстоятельство объясняет тот факт, что величина модуля упругости для образцов покрытий на основе ПДЭГА с УНТ и ППГ, имеющих практически одинаковую толщину и температуру стеклования, существенно различаются, кроме того, отсутствует корреляция между температурой стеклования и величиной E .

По той же причине утверждение авторов работы [25] о том, что адгезия льда к покрытию определяется лишь плотностью химических сшивок матрицы является некорректным без указания ее температуры стеклования и толщины покрытия.

Исследования влияния характеристик смачивания поверхности (краевой угол смачивания и гистерезис смачивания) на величину адгезии льда проводили в работах [28–30]. Авторы работы [29] установили, что соотношение между углом оттекания θ_{rec} и величиной адгезии льда к смачиваемой поверхности выражается в виде полуэмпирической зависимости:

$$\tau = (340 \pm 40 \text{ кПа})(1 + \cos \theta_{\text{rec}}). \quad (2)$$

Однако простой расчет по данной формуле, выполненный в работе [25], показал, что данное соотношение может быть использовано лишь в случае «жесткой» высокомодульной подложки и оказывается некорректным для эластичных, например кремнийорганических, покрытий. Причиной является изменение механизма удаления льда [31], что авторы работ [32, 33] связали с реализацией высокоэластических свойств покрытий в процессе отслаивания.

Так, авторы работы [33] предположили, что величина адгезии при отрыве «жесткого» тела от высокоэластичной подложки определяется с экстракцией из объема и распрямлением сегментов полимерных цепей эластомера (рис. 4).

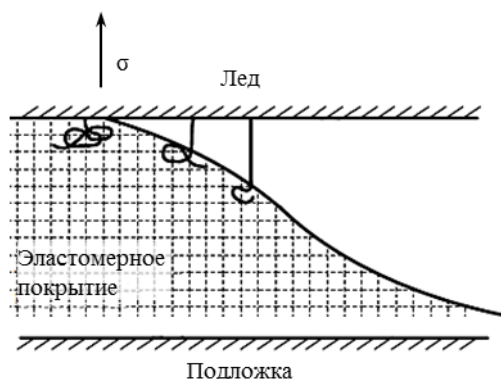


Рис. 4. Механизм влияния высокоэластических свойств эластичного покрытия на адгезию льда в соответствии с работой [24]

В этом случае величина адгезии (σ) будет определяться выражением

$$\sigma = \rho \sqrt{\gamma k T}, \quad (3)$$

где ρ – плотность химических сшивок в эластомере; γ – удельная энергия, необходимая для образования поверхности с площадью a^2 (a – размер сегмента полимерной цепи, $\gamma = kT/a^2$); k – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

С учетом того, что величина модуля упругости G связана с плотностью химических сшивок соотношением $G = RT\rho$ (где R – универсальная газовая постоянная), на основании соотношения (2) можно сделать вывод о том, что $\sigma \approx G$.

Другой подход к решению данной задачи продемонстрировали авторы работы [33]. По их мнению, величина адгезии определяется напряжением, при котором происходит изменение формы поверхности эластомерного покрытия в результате развития деформаций сжатия и/или развития эластичной неустойчивости (рис. 5).

В этом случае величина адгезии определяется выражением

$$\sigma = \sqrt{\frac{G \cdot W}{h}}, \quad (4)$$

где W – работа адгезии; G – модуль сдвига; h – толщина покрытия.

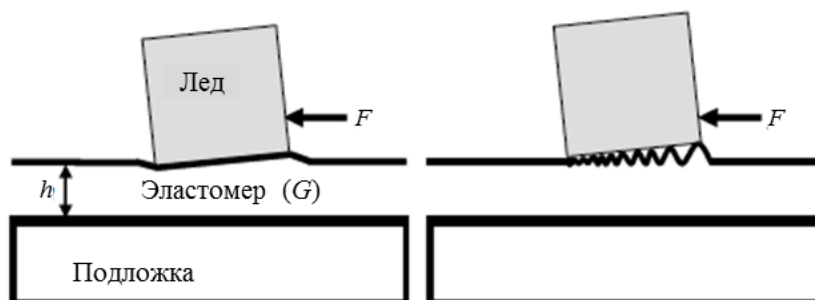


Рис. 5. Механизм влияния деформационной способности полимерного покрытия на адгезию льда в соответствии с данными работы [26]

Поскольку функциональная зависимость $\sigma(G)$, полученная эмпирически, близка к зависимости $\sigma \approx \sqrt{G}$, можно предположить, что отрыв льда от поверхности полимерного покрытия происходит по механизму, который предполагает изменение формы поверхности покрытий при воздействии внешних сдвиговых напряжений.

Таким образом, из представленных экспериментальных данных и теоретических моделей следует, что величина σ определяется не только величиной поверхностной энергии, которая определяет работу адгезии, но и в той же степени эффективным модулем упругости покрытия.

Заключения

В данной работе исследованы адгезионные характеристики льда к покрытиям на основе полиуретанов различных марок – полипропиленгликоля, полибутиленадипината, поликапролактондиола и фторсодержащего олигодиола марки МАОК.

Исследованные покрытия являются гидрофильными. Угол оттекания воды от покрытия изменяется в пределах 15 градусов.

Установлено, что модуль сдвига исследованных покрытий находится в диапазоне значений – от 116 до 297 МПа. Изменение модуля сдвига определяется не только толщиной покрытия и плотностью сетки поперечных химических сшивок, но и структурой физической сетки зацепления.

Определены значения адгезии льда к поверхности исходных и модифицированных углеродными нанотрубками полиуретановых покрытий. Зависимости напряжений, прикладываемых к образцам, от деформации полимерного покрытия имеют нелинейный вид, характерный для всех исследованных систем. Полученные данные, представленные в логарифмических координатах, хорошо аппроксимируются линейной функцией с тангенсом угла наклона, равным 0,51, что свидетельствует о пропорциональной зависимости величины адгезии льда от $\sqrt{E}$.

На основании научных литературных данных и результатов экспериментов установлено, что величина σ определяется не только величиной поверхностной энергии, которая определяет работу адгезии, но и в той же степени эффективным модулем упругости покрытия.

Именно сочетание этих двух качеств позволит создавать полимерные лакокрасочные покрытия с пониженной адгезией льда и повышенными эксплуатационными характеристиками. С этой точки зрения наиболее перспективными направлениями в разработке таких материалов являются:

- синтез полимерных матриц с оптимальной структурой, которая обеспечивает минимальное значение модуля упругости сдвига при отрицательных температурах;

- использование сегрегирующих композиций полиуретана с кремнийорганическими соединениями;
- использование в полиуретановых матрицах наполнителя с привитыми функциональными группами, обеспечивающими высокую подвижность проходных цепей.

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. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Y. Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites // *Nanotechnologies in Russia*. 2013. Vol. 8. No. 3–4. P. 163–185.
3. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. №1. С. 64–67.
4. Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Краев И.Д. Нанокompозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура и свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. С. 29–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S2-29-33.
5. Чайникова А.С., Орлова Л.А., Попович Н.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С.С. Функциональные композиты на основе стекло/стеклокpисталлических матриц и дискретных наполнителей: свойства и области применения (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S6. С. 52–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S6-52-58.
6. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
7. Каблов Е.Н., 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.
8. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №4. С. 41–45.
9. Laforte J.L., Allaire M.A., Laflamme J. State-of-the-art on power line de-icing // *Atmospheric Research*. 1998. Vol. 46. No. 1–2. P. 143–158.
10. Laakso T., Holttinen H., Ronsten G. et al. Baring-Gould State-of-the-art of wind energy in cold climates // *IEA annex XIX*. 2003. Vol. 24. P. 28–36.
11. Ryerson C.C. Ice protection of offshore platforms // *Cold Regions Science and Technology*. 2011. Vol. 65. No. 1. P. 97–110.
12. Dehghani-Sanij A.R., Dehghani S.R., Naterer G.F., Muzychka Y.S. Marine icing phenomena on vessels and offshore structures: Prediction and analysis // *Ocean Engineering*. 2017. Vol. 143. P. 1–23.
13. Cao Y., Tan W., Wu Z. Aircraft icing: an ongoing threat to aviation safety // *Aerospace Science and Technology*. 2018. Vol. 75. P. 353–383.
14. Wang Y., Xu Y., Huang Q. Progress on ultrasonic guided waves de-icing techniques in improving aviation energy efficiency // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 79. С. 638–645.
15. Jiang W., Huang Y., Sha A. A review of eco-friendly functional road materials // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 191. P. 1082–1092.
16. Fakorede O., Feger Z., Ibrahim H. et al. Ice protection systems for wind turbines in cold climate: characteristics, comparisons and analysis // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 65. P. 662–675.
17. Kreder M.J., Alvarenga J., Kim P., Aizenberg J. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? // *Nature Reviews Materials*. 2016. Vol. 1. No. 1. P. 15003.
18. Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Нагорная В.С., Мельников А.А. Особенности получения антиобледенительных покрытий (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*

2018. №6. (66). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-6-77-98.
19. Liu Y., Ma L., Wang W. et al. An experimental study on soft PDMS materials for aircraft icing mitigation // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 447. P. 599–609.
20. Yeong Y.H., Milionis A., Loth E., Sokhey J. Self-lubricating icephobic elastomer coating (SLIC) for ultralow ice adhesion with enhanced durability // *Cold Regions Science and Technology*. 2018. Vol. 148. P. 29–37.
21. Liu J., Wang J., Mazzola L. et al. Development and evaluation of poly (dimethylsiloxane) based composite coatings for icephobic applications // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 349. P. 980–985.
22. Li H., Li X., Luo C. et al. Icephobicity of polydimethylsiloxane-b-poly (fluorinated acrylate) // *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 573. P. 67–73.
23. Wang H., He G., Tian Q. Effects of nano-fluorocarbon coating on icing // *Applied surface science*. 2012. Vol. 258. No.18. P. 7219–7224.
24. Li X., Li Y., Ren L., Zhu K. et al. Self-crosslinking coatings of fluorinated polysiloxanes with enhanced icephobicity // *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 639. P. 113–122.
25. Wang Y., Mingzhen J.L., Qingjun L. et al. The icephobicity comparison of polysiloxane modified hydrophobic and superhydrophobic surfaces under condensing environments // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 385. P. 472–480.
26. Valentini L. Bon S.B., Hernández M. et al. Nitrile butadiene rubber composites reinforced with reduced graphene oxide and carbon nanotubes show superior mechanical, electrical and icephobic properties // *Composites Science and Technology*. 2018. Vol. 166. P. 109–114.
27. Golovin K., Kobaku S.R.P., Lee D.H. et al. Designing durable icephobic surfaces // *Science Advances*. 2016. Vol. 2. No. 3. P. 1–12.
28. Santamaria-Echart A., Fernandes I., Saralegi A. et al. Synthesis of waterborne polyurethane-urea dispersions with chain extension step in homogeneous and heterogeneous media // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016. Vol. 476. P. 184–192.
29. Zou M., Beckford S., Wei R. et al. Effects of surface roughness and energy on ice adhesion strength // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. No. 8. P. 3786–3792.
30. Meuler A.J., Smith J.D., Varanasi K.K. et al. Relationships between water wettability and ice adhesion // *ACS applied materials & interfaces*. 2010. Vol. 2. No. 11. P. 3100–3110.
31. Bharathidasan T., Kumar S.V., Bobji M.S. et al. Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 314. P. 241–250.
32. Léger L., Creton C. Adhesion mechanisms at soft polymer interfaces // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2008. Vol. 366. No. 1869. P. 1425–1442.
33. Chaudhury M.K., Kim K.H. Shear-induced adhesive failure of a rigid slab in contact with a thin confined film // *The European Physical Journal E*. 2007. Vol. 23. No. 2. P. 175–183.

УДК 620.178.35:669.018.44

М.А. Горбовец¹, И.А. Ходинев¹, В.А. Каранов¹, В.Д. Юшин¹

ВЛИЯНИЕ ВИДА НАГРУЖЕНИЯ НА МНОГОЦИКЛОВУЮ УСТАЛОСТЬ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-96-104

Как известно, в отечественной и мировой практике исторически сложилось так, что при исследованиях и паспортизации сплавов испытания на многоцикловую усталость проводили по схеме нагружения «чистый изгиб с вращением». В настоящее время большинство исследователей во всем мире отдает предпочтение испытаниям на многоцикловую усталость по схеме нагружения «растяжение–сжатие».

Данная работа посвящена оценке влияния вида нагружения на многоцикловую усталость жаропрочных никелевых сплавов ЖС6У, ЭИ698 и жаропрочного титанового сплава ВТ8М-1.

Ключевые слова: титановые сплавы, никелевые сплавы, многоцикловая усталость, растяжение–сжатие, изгиб с вращением, пределы выносливости.

М.А. Gorbovets¹, I.A. Khodinev¹, V.A. Karanov¹, V.D. Yushin¹

INFLUENCE OF THE TYPE OF LOADING ON HIGH-CYCLE FATIGUE OF HEAT-RESISTANT ALLOYS

As is known, in domestic and world practice it has historically developed that in research and certification of alloys, high-cycle fatigue tests are carried out according to the «pure bending with rotation» loading conditions. Nowadays most scientist around the world give preference to high-cycle fatigue tests according to the «tension–compression» loading conditions.

This article is about to assess the influence of the type of loading on high-cycle fatigue of nickel heat-resistant alloys GS6U, EI698 and heat-resistant titanium alloy VT8M-1.

Keywords: titanium alloys, nickel alloys, high-cycle fatigue, tension-compression, pure bending with rotation, fatigue limits.

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

Во всем мире в течение достаточно длительного времени наблюдается устойчивая тенденция увеличения доли жаропрочных титановых и никелевых сплавов в конструкциях авиационной техники всех типов и назначений [1–3].

Благодаря сочетанию технологических и эксплуатационных характеристик жаропрочные титановые и никелевые сплавы нашли широкое применение при изготовлении деталей авиационных газотурбинных двигателей [4]. Известно, что надежность и ресурс ГТД определяются в основном элементами «горячей» части (рабочими и сопловыми лопатками, дисками турбин), которые испытывают статические, циклические, повторно-статические нагрузки, а также подвержены негативному влиянию процессов

газовой коррозии [5]. Для расчета ресурса газотурбинного двигателя необходимо для каждого материала иметь набор характеристик прочности, в том числе и характеристики многоциклового усталости (МнЦУ) [6, 7].

ФГУП «ВИАМ» является лидером по разработке и внедрению широкого перечня жаропрочных сплавов – накоплена большая база данных по испытаниям различных жаропрочных сплавов на МнЦУ. Ввиду технической простоты такие испытания проводятся по схеме нагружения «чистый изгиб с вращением».

Исследуемые схемы нагружения (одноосное «растяжение–сжатие» и «чистый изгиб с вращением») подразумевают различные напряженно-деформируемые состояния. Так, при схеме нагружения «чистый изгиб с вращением» концентрация максимальных напряжений находится на поверхностной части поперечного сечения рабочей части образца, а при схеме нагружения «растяжение–сжатие» максимальные напряжения распределены равномерно по всей площади поперечного сечения образца. Считается, что при испытаниях по схеме нагружения «растяжение–сжатие» материал находится в наиболее напряженных условиях, что в большей степени позволяет оценить способность материала к сопротивлению МнЦУ. Поэтому в настоящее время мировые стандарты требуют использовать в расчетах результаты испытаний по схеме нагружения «растяжение–сжатие» [8].

Для того чтобы накопленная в отечественной практике база данных испытаний на МнЦУ, полученная при испытаниях по схеме нагружения «чистый изгиб с вращением», имела практическое применение в современных методах оценки способности материала к сопротивлению МнЦУ, необходима комплексная оценка влияния вида нагружения на МнЦУ различных жаропрочных сплавов. Для решения этой задачи проведены сравнительные испытания на МнЦУ трех различных типов сплавов, применяемых в конструкциях современных ГТД, как в условиях одноосного «растяжения–сжатия», так и в условиях «чистого изгиба с вращением».

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [9].

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны широко известные и применяемые в конструкциях современных ГТД жаропрочные никелевые сплавы ЖС6У, ЭИ698 и жаропрочный титановый сплав ВТ8М-1.

Сплав ЖС6У применяется для изготовления рабочих лопаток турбин ГТД, работающих при температурах до 1050°C, и относится к группе литейных жаропрочных сплавов на никелевой основе [10–13]. Сплав ЭИ698 применяется для дисков турбин и компрессора, а также других деталей ГТД, работающих при температурах до 750°C, относится к группе деформируемых жаропрочных сплавов на никелевой основе. Сплав ВТ8М-1 предназначен для изготовления лопаток компрессора, крепежа и других деталей, работающих в общеклиматических условиях длительно до температуры 400°C и до 1000 ч при температуре 450°C, относится к группе деформируемых жаропрочных сплавов на титановой основе [14, 15].

Испытания на МнЦУ проведены в соответствии с ГОСТ 25.502–79 и стандартом ФГУП «ВИАМ» СТП 1.595-17-347–2000 «Метод испытания на многоцикловую усталость жаропрочных сплавов для ГТД».

Испытания на МнЦУ по схеме нагружения «чистый изгиб с вращением» проводили на односекционных испытательных машинах МВИ611-М (рис. 1, а). Машина МВИ611-М по принципу испытаний относится к типу усталостных машин, осуществ-

ляющих постоянство заданной программы испытаний в течение всего времени испытания. При этом изменение напряжений в испытываемом образце происходит по симметричному циклу. По способу и характеру возбуждения сил, деформирующих образец, машина относится к типу испытательных машин с рычажной системой нагружения при соотношении плеч рычага 1:14,4. Испытываемый образец, закрепленный в шпиндельных бабках, нагружается и при вращении реализуется схема нагружения «чистый изгиб с вращением».

Для испытаний на МнЦУ по схеме нагружения «растяжение–сжатие» использовали универсальную сервогидравлическую испытательную машину фирмы Walter+Bai AG LFV 100-НН (рис. 1, б) с цифровой управляющей системой. При проведении сравнительных испытаний со схемой нагружения «чистый изгиб с вращением», испытания на «растяжение–сжатие» необходимо также проводить при симметричном нагружении, когда амплитуда прикладываемой нагрузки при растяжении образца равна амплитуде прикладываемой нагрузки при сжатии. Суммарная погрешность нагружения составляла не более 1%. Высокая точность нагружения обеспечивается встроенной системой управления.



Рис. 1. Односекционные испытательные машины МВИ611-М (а) и испытательная машина LFV 100-НН фирмы Walter+Bai AG (б)

Основной сложностью проведения испытаний по схеме одноосного «растяжения–сжатия» является переход через ноль нагрузки в процессе циклирования. В современных испытательных машинах (в том числе и в испытательной машине LFV 100-НН) для обеспечения реализации точности прикладываемой осевой нагрузки при испытаниях на МнЦУ применяются захваты с регулируемым гидравлическим поджатием для исключения люфта резьбовой части образца в оснастке при переходе нагрузки через ноль. Перед каждым испытанием также проводилась регулировка соосности в соответствии с требованиями стандарта ASTM E1012 «Практика для проверки силовой рамы и выравнивания образцов при прикладываемой осевой растягивающей или сжимающей силы».

Испытания проводили на двух видах стандартных гладких цилиндрических образцов с рабочей частью переменного сечения. Условия изготовления и качество поверхности образцов соответствовали требованиям ГОСТ 25.502–79, рабочая часть образцов относится к типу I. Чертежи образцов приведены на рис. 2.

Точность измерения сечения рабочей части образца должна быть не менее 0,01 мм. При проведении данной работы для измерения диаметра образцов, а также для контроля качества поверхности использовали микроскоп Olympus STM6.

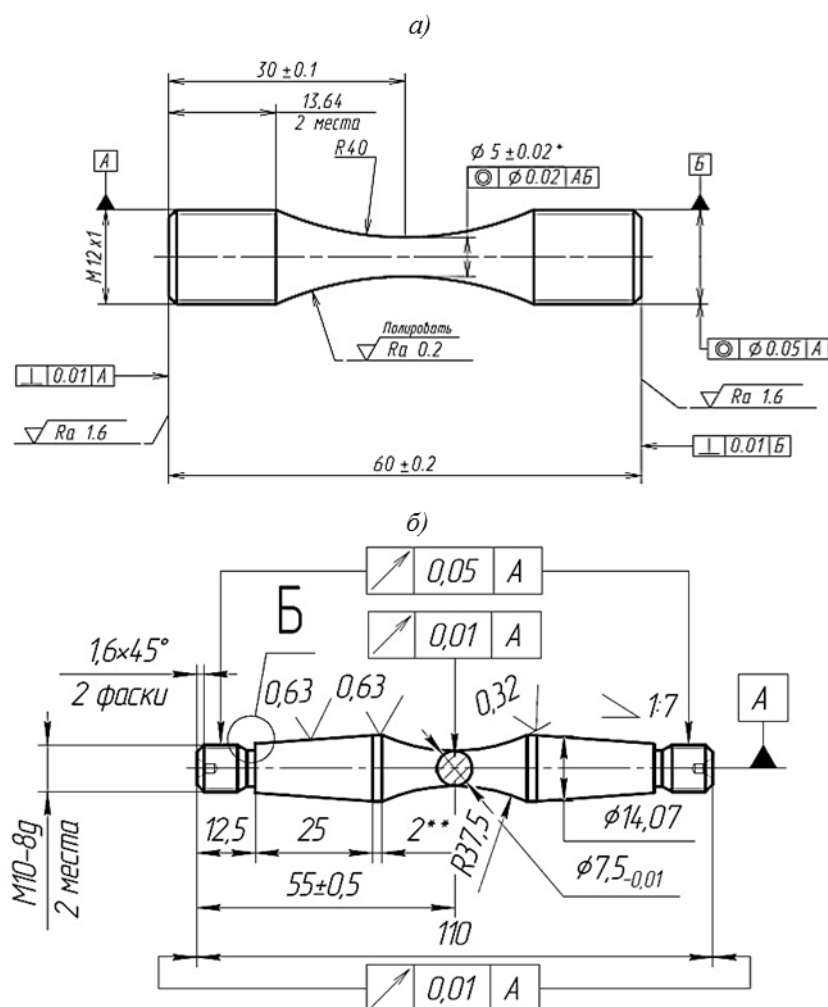


Рис. 2. Гладкий цилиндрический образец с рабочей частью переменного сечения для испытаний по схемам нагружения «растяжение–сжатие» (а) и «чистый изгиб с вращением» (б)

Режимы испытаний на МнЦУ жаропрочных никелевых сплавов ЖС6У, ЭИ698 и жаропрочного титанового сплава ВТ8М-1 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Режимы испытаний на МнЦУ при частоте 50 Гц

Сплав	Температура испытания, °С	Схема нагружения	R_σ	Цикл нагружения	База испытаний, цикл
ЖС6У	20 и 950	Растяжение–сжатие, чистый изгиб с вращением	-1	Синусоидальный	10^5 – 10^7
ЭИ698	20 и 650				
ВТ8М-1	20 и 450				

Результаты и обсуждение

Проведены испытания на МнЦУ образцов из жаропрочных сплавов ЖС6У, ЭИ698 и ВТ8М-1. Для наглядного сопоставления результатов усталостных испытаний, полученных в условиях «растяжение–сжатие» и при «чистом изгибе с вращением», построены кривые усталости и представлены совместно на рис. 3–5.

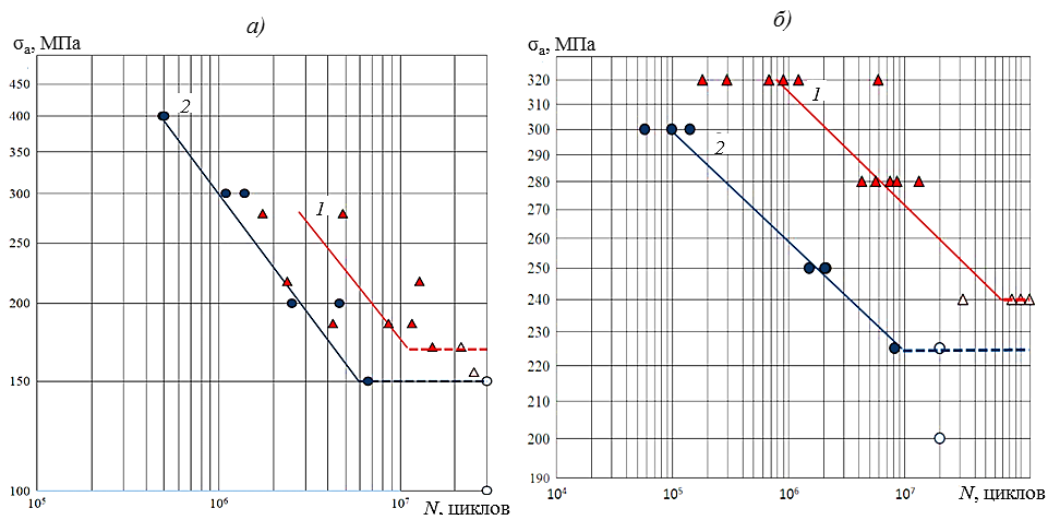


Рис. 3. Кривые МнЦУ жаропрочного никелевого сплава ЖС6У при нагружении по схемам «чистый изгиб с вращением» (1) и «растяжение-сжатие» (2) при температурах 20 (а) и 950°C (б); $\circ$, Δ – образец снят без разрушения; $\bullet$, $\blacktriangle$ – образец разрушен в рабочей части

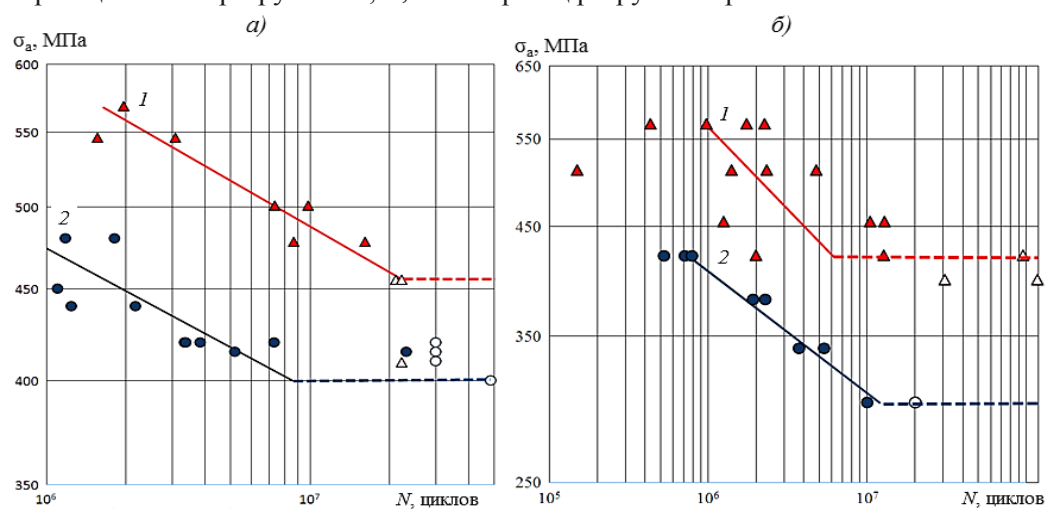


Рис. 4. Кривые МнЦУ жаропрочного никелевого сплава ЭИ698 при нагружении по схемам «чистый изгиб с вращением» (1) и «растяжение-сжатие» (2) при температурах 20 (а) и 650°C (б); $\circ$, Δ – образец снят без разрушения; $\bullet$, $\blacktriangle$ – образец разрушен в рабочей части

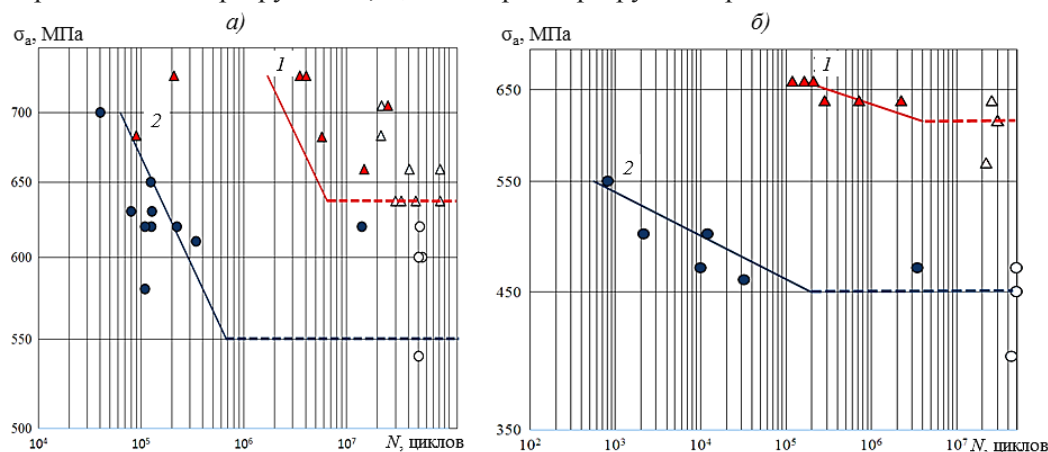


Рис. 5. Кривые МнЦУ жаропрочного титанового сплава ВТ8М-1 при нагружении по схемам «чистый изгиб с вращением» (1) и «растяжение-сжатие» (2) при температурах 20 (а) и 450°C (б); $\circ$, Δ – образец снят без разрушения; $\bullet$, $\blacktriangle$ – образец разрушен в рабочей части

После проведения испытаний осуществляли расчет пределов ограниченной выносливости, соответствующих вероятности разрушения 50%, на уровнях 10^7 и $2 \cdot 10^7$ циклов с помощью «метода наименьших квадратов», «метода лестницы» и с учетом требований ГОСТ 25.502–79.

Метод наименьших квадратов применяли для расчета пределов ограниченной выносливости по результатам испытаний достаточного количества разрушенных образцов. В случае если значение предела выносливости необходимо было определять вблизи уровня, содержащего не менее половины образцов, прошедших базу испытания (соответственно снятых до разрушения), применялся метод ступенчатого назначения нагрузки – «метод лестницы» (ММ1.595-33-391–2009). Рассчитанные пределы ограниченной выносливости на базе 10^7 и $2 \cdot 10^7$ циклов приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Рассчитанные пределы ограниченной выносливости
при нагружении по схемам «чистый изгиб с вращением» и «растяжение–сжатие»**

Сплав	Вид нагружения	Температура испытания, °C	σ ₋₁ , МПа, на базе циклов	
			10 ⁷	2·10 ⁷
ЖС6У	Чистый изгиб с вращением	20	170	170
	Растяжение–сжатие		150	150
	Чистый изгиб с вращением	950	274	262
	Растяжение–сжатие		225	225
ЭИ698	Чистый изгиб с вращением	20	487	455
	Растяжение–сжатие		400	400
	Чистый изгиб с вращением	650	420	420
	Растяжение–сжатие		306	300
ВТ8М-1	Чистый изгиб с вращением	20	650	650
	Растяжение–сжатие		550	550
	Чистый изгиб с вращением	450	614	614
	Растяжение–сжатие		450	450

Рассчитанные пределы ограниченной выносливости для образцов, испытанных по схеме нагружения «растяжение–сжатие» оказались ниже пределов ограниченной выносливости для образцов, испытанных по схеме нагружения «чистый изгиб с вращением». В табл. 3 представлена разница между пределами ограниченной выносливости, которые получены для схем «растяжение–сжатие» и «чистый изгиб с вращением», в процентном соотношении.

Таблица 3

**Снижение предела ограниченной выносливости для схемы «растяжение–сжатие» (σ₋₁^{pc})
относительно схемы «чистый изгиб с вращением» (σ₋₁^{изг}) в процентном соотношении**

Сплав	Температура испытания, °C	$\left \frac{\sigma_{-1}^{\text{изг}} - \sigma_{-1}^{\text{pc}}}{\sigma_{-1}^{\text{изг}}} \cdot 100 \right $, %, на базе циклов	
		10 ⁷	2·10 ⁷
ЖС6У	20	12	12
	950	18	14
ЭИ698	20	18	12
	650	27	29
ВТ8М-1	20	15	15
	450	27	27

Снижение предела ограниченной выносливости на базе испытаний 10^7 – $2 \cdot 10^7$ циклов для схемы нагружения «растяжение–сжатие» относительно схемы «чистый изгиб с вращением» для жаропрочного литейного сплава ЖС6У при комнатной температуре составило 12%, при рабочей температуре 14–18%, для жаропрочных деформируемых сплавов ЭИ698 и ВТ8М-1 при комнатной температуре 12–18%, при рабочей температуре 27–29%.

Явление снижения предела ограниченной выносливости при испытаниях по схеме нагружения «растяжение–сжатие» относительно схемы нагружения «чистый изгиб с вращением» также представлено для высокопрочной стали в работе [16].

Снижение предела ограниченной выносливости при схеме нагружения «растяжение–сжатие» относительно схемы «чистый изгиб с вращением» обусловлено тем, что при испытаниях по схеме нагружения «чистый изгиб с вращением» возникает неоднородное напряженное состояние в поперечном сечении рабочей части образца, в то время как при испытаниях по схеме нагружения «растяжение–сжатие» – в сечении рабочей части образца однородное напряженное состояние и максимальные напряжения постоянны по всему сечению. Таким образом, отличие пределов ограниченной выносливости обусловлено различием однородности напряженного состояния в поперечном сечении рабочей части образцов, испытанных по схеме нагружения «чистый изгиб с вращением» и «растяжение–сжатие».

Исходя из полученных данных, возможно введение коэффициента для сравнительной оценки результатов испытаний на МнЦУ по схеме нагружения «растяжение–сжатие» с результатами испытаний по схеме нагружения «чистый изгиб с вращением»:

$$K_{\text{рс/изг}} = \frac{\sigma_{-1}^{\text{рс}}}{\sigma_{-1}^{\text{изг}}}.$$

Полученные коэффициенты сравнительной оценки ($K_{\text{рс/изг}}$) представлены в табл. 4.

Таблица 4

Коэффициент сравнительной оценки для жаропрочных сплавов ЖС6У, ЭИ698 и ВТ8М-1

Сплав	Температура испытания, °С	$K_{\text{рс/изг}}$ на базе циклов	
		10^7	$2 \cdot 10^7$
ЖС6У	20	0,85	0,85
	950	0,80	0,85
ЭИ698	20	0,80	0,85
	650	0,70	0,70
ВТ8М-1	20	0,85	0,85
	450	0,70	0,70

Коэффициент сравнительной оценки результатов испытаний на МнЦУ по схеме нагружения «растяжение–сжатие» с результатами испытаний по схеме нагружения «чистый изгиб с вращением» ($K_{\text{рс/изг}}$) на базе испытаний 10^7 – $2 \cdot 10^7$ циклов при комнатной температуре для жаропрочного литейного сплава ЖС6У и жаропрочных деформируемых сплавов ЭИ698 и ВТ8М-1 равен 0,80–0,85. При рабочих температурах $K_{\text{рс/изг}}$ для жаропрочного литейного сплава ЖС6У равен 0,80–0,85, а для жаропрочных деформируемых сплавов ЭИ698 и ВТ8М-1 равен 0,70.

Полученное различие значений коэффициента сравнительной оценки при рабочих температурах у жаропрочного литейного сплава ЖС6У и жаропрочных деформируемых сплавов ЭИ698 и ВТ8М-1, вероятнее всего, связано со структурными особенностями литейных и деформируемых сплавов и требует дальнейшего исследования.

Заключения

1. Установлено, что значения пределов ограниченной выносливости при испытании гладких образцов из жаропрочных никелевых сплавов ЭИ698, ЖС6У и жаропрочного титанового сплава ВТ8М-1 при симметричном цикле нагружения по схеме «чистый изгиб с вращением» превышают значения пределов ограниченной выносливости, полученных по схеме нагружения «растяжение–сжатие». Данное превышение пределов ограниченной выносливости следует из того, что при испытаниях по схеме «растяжение–сжатие» большее количество материала работает при максимальных напряжениях по сравнению со схемой «чистый изгиб с вращением».

2. Снижение значений пределов ограниченной выносливости на базе испытаний $2 \cdot 10^7$ циклов при комнатной температуре для литейного жаропрочного сплава ЖС6У и жаропрочных деформируемых сплавов ЭИ698 и ВТ8М-1 составило 12–15%. Снижение значений пределов ограниченной выносливости на базе испытаний $2 \cdot 10^7$ циклов при рабочих температурах для жаропрочного литейного сплава ЖС6У составило 14%, а для жаропрочных деформируемых сплавов ЭИ698 и ВТ8М-1 составило 27–29%.

3. Коэффициент сравнительной оценки результатов испытаний на МнЦУ по схеме нагружения «растяжение–сжатие» с результатами испытаний по схеме «чистый изгиб с вращением» ($K_{рс/изг}$) на базе испытаний $2 \cdot 10^7$ циклов при комнатной температуре для жаропрочного литейного сплава ЖС6У и жаропрочных деформируемых сплавов ЭИ698 и ВТ8М-1 равен 0,85; при рабочих температурах $K_{рс/изг}$ для жаропрочного литейного сплава ЖС6У равен 0,85, а для жаропрочных деформируемых сплавов ЭИ698 и ВТ8М-1 равен 0,70. Данное различие значений $K_{рс/изг}$ при рабочих температурах, вероятнее всего, связано со структурными особенностями жаропрочных литейных и деформируемых сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Парфенович П.И. Конструирование литейных жаропрочных никелевых сплавов с поликристаллической структурой // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018. №2 (752). С. 47–55.
2. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
3. Иноземцев А.А., Башкатов И.Г., Коряковцев А.С. Титановые сплавы в изделиях разработки ОАО «Авиадвигатель» // *Современные титановые сплавы и проблемы их развития*. М.: ВИАМ, 2010. С. 43–46.
4. Голынец С.А., Горбовец М.А., Каранов В.А. Оценка влияния размеров образцов на механические свойства при растяжении жаропрочных титановых и никелевых сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №3 (63). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.08.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-86-94.
5. Давыдов М.Н., Гишваров А.С., Рахимов А.Х. Моделирование долговечности лопаток турбин в условиях коррозионно-активной среды // *Вестник УГАТУ*. 2018. Т. 20. №1 (71). С. 71–80.
6. Горбовец М.А., Славин А.В. Доказательство соответствия материала требованиям Части 33 Авиационных правил // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 89–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-89-94.
7. 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.
8. Беляев М.С., Хвацкий К.К., Горбовец М.А. Сравнительный анализ российского и зарубежных стандартов испытаний на усталость металлов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №9. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.09.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-11-11.

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. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные сплавы нового поколения // *75 лет. Авиационные материалы*. М.: ВИАМ, 2007. С. 27–44.
11. Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е. *Металлургия литейных жаропрочных сплавов: технология и оборудование* / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2016. С. 10–11.
12. Горюнов А.В., Ригин В.Е. Современная технология получения литейных жаропрочных никелевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №2. С. 3–7. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-3-7.
13. Литейный жаропрочный сплав на основе никеля: пат. 2153020 Рос. Федерация; опубл. 20.07.00.
14. Кашапов О.С., Павлова Т.В., Ночовная Н.А. Влияние режимов термической обработки на структуру и свойства жаропрочного титанового сплава для лопаток КВД // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. №2. С. 8–14.
15. Гейкин В.А. Разработка технологий для новых материалов в двигателестроении // *Двигатель*. 2017. №3. С. 10–11.
16. Гриневич А.В., Ерасов В.С., Якушева Н.А., Терехин А.Л. Усталостная долговечность стали ВКС-9 в условиях симметричного нагружения «растяжение–сжатие» и «изгиб с вращением» // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №9. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.08.2018). DOI: 10.18577/2307-6246-2017-0-9-11-11.

УДК 620.1

Н.П. Андреева¹, М.Р. Павлов¹, Е.В. Николаев¹, А.О. Курносов¹

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ
АТМОСФЕРНЫХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНОГО КОНСТРУКЦИОННОГО СТЕКЛОПЛАСТИКА
НА ЦИАНЭФИРНОЙ ОСНОВЕ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ
ХОЛОДНОГО, УМЕРЕННОГО И ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-105-114

Представлены результаты климатических испытаний стеклопластика на основе цианэфирного связующего. Испытания проведены в естественных условиях на климатических станциях России (Москва, Геленджик, Сочи, Якутск), Северной Америки (Аризона и Флорида) и на трех станциях Вьетнама (Хоа Лак, Дам Бай, Кон Зо). Проведены исследования изменений свойств стеклопластика, результаты проанализированы для различных типов климата на различных континентах – холодный, умеренный, умеренный теплый, тропический сухой и тропический влажный. Проведен анализ результатов исследований и сделаны выводы по стойкости материала такого типа к воздействию климатических факторов.

Ключевые слова: *стеклопластик, климатические факторы, старение, цианэфирное связующее, прочность при изгибе, тропический климат.*

N.P. Andreeva¹, M.R. Pavlov¹, E.V. Nikolaev¹, A.O. Kurnosov¹

**RESEARCH OF CLIMATIC FACTORS INFLUENCE OF COLD,
TEMPERATE (MODERATE) AND TROPICAL CLIMATES
ON PROPERTIES OF CONSTRUCTION FIBREGLASS**

The results of climatic tests of fibreglass on the basis of the tsianefirny binding are provided in the paper. Tests have been carried out under natural conditions at climatic stations of Russia (Moscow, Gelendzhik, Sochi, Yakutsk) and North America (Arizona and Florida), three stations of Vietnam (Hoa Lac, Dam Bay, Can Gio). Thereby research and results of changes of properties of fibreglass have been conducted have been analyzed for different types of climates on different continents – cold, moderate, moderate warm, tropical dry and tropical wet. In work the analysis of results researchs has been carried out and conclusions on resistance of material of such type to influence of climatic factors are drawn.

Keywords: *fiberglass composite, climatic factory, aging, cyanether binder, flexural strength, tropic climate.*

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

Стеклопластик является гетерогенной средой, компоненты которой – связующее и стеклянные волокна – хорошо пропускают свет и различаются показателями преломления. Световой поток в такой среде рассеивается и поглощается. Рассеивающая способность стеклопластика зависит не только от геометрической формы его первоначальной структуры, но и от количества, размеров и ориентации микротрещин, т. е. от поврежденности [1–3].

Стабильность расчетных характеристик материалов, используемых в конструкциях из полимерных композиционных материалов (ПКМ), в период хранения и эксплуатации является одним из главных требований для обеспечения безопасности авиационной и другой техники [4, 5]. Такие факторы климата, как температура и влажность воздуха, солнечная радиация, изменение температуры в течение суток и года и др., оказывают существенное влияние на ПКМ и являются активаторами старения, способствуют развитию физико-химических процессов в материалах. За период эксплуатации изделий в течение длительного времени внешний вид материалов претерпевает значительные изменения, прочностные характеристики и диэлектрические свойства меняются [6, 7].

Старение стеклопластиков является результатом комплексного влияния таких процессов, как свободнорадикальные реакции окисления, которые инициируются светом, теплом, озоном и вызывают деструкцию полимерных связующих; деформация связующего в условиях воздействия температуры и влажности, вызывающая перенапряжение армирующих волокон и нарушение связей «стекло–связующее»; проникновение влаги внутрь ПКМ с последующим гидролизом и выщелачиванием оксида кремния, а также абразивного действия пыли и т. д. [8].

Потеря прочности стеклопластиков, связанная с их старением, определяется в основном типом полимерной матрицы, ее структурой, составом композиции связующего, степенью отверждения, способом переработки, толщиной и пористостью образца, а также состоянием межфазного слоя на границе раздела «матрица–наполнитель». Замечено, что наиболее часто интенсивное снижение механических свойств стеклопластиков происходит в начальный период климатического старения, что подтверждается лабораторными испытаниями при изучении влияния отдельных климатических факторов на изменение свойств ПКМ [9–11]. На этой стадии происходит диффузия влаги в микродефекты, формирование узлов концентрации остаточных напряжений и растрескивание связующего в этих местах, а также ослабление адсорбции связующего с поверхностью стекловолокна и, как следствие, снижение его прочности.

Знание свойств материала в исходном состоянии является недостаточным для применения его в изделии. Полимерный материал в изделии выполняет определенную функцию и, следовательно, должен обладать некоторым набором (совокупностью) свойств и их сохраняемостью, чтобы быть пригодным для эксплуатации в данном изделии [12].

Таким образом, выбор свойств материала для оценки сохраняемости их в течение времени определяется задачами, предъявляемыми к материалу, или той функцией, которую он выполняет в изделии. В то же время выбор условий климатических испытаний при прогнозировании срока службы материала определяется условиями хранения и эксплуатации материала в изделии.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 18.2. «Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Материалы и методы

Объектом исследований и проведения натурных климатических испытаний и лабораторных климатических исследований является стеклопластик, разработанный во ФГУП «ВИАМ», получаемый по препреговой технологии на основе расплавленного цианэфирного связующего (ВСТ-1208) с повышенными прочностными свойствами. Цианэфирные связующие – это композиции на основе различных арилдицианатов,

которые обеспечивают высокую водостойкость, превосходят по комплексу реологических и технологических характеристик эпоксидные связующие и предназначены для применения в ПКМ с повышенной температурой эксплуатации. Связующее ВСТ-1208 не содержит в своем составе органических растворителей, что позволяет минимизировать образование газообразных продуктов в процессе формования, тем самым снижая пористость ПКМ и повышая упруго-прочностные характеристики. Благодаря отказу от работы с экологически опасными растворителями снижается количество выделяемых в атмосферу вредных веществ [13, 14]. Разработанный стеклопластик рекомендуется для изготовления деталей конструкционного назначения. Материал может быть рекомендован для изготовления изделий, эксплуатирующихся в интервале температур от -60 до $+160^{\circ}\text{C}$, в том числе при 160°C – не менее 2000 ч.

Натурные климатические испытания образцов ПКМ проводили в свободном состоянии в соответствии с требованиями ASTM G7/G7M-11 и ГОСТ 9.708–83. Экспозицию образцов проводили на климатических станциях различных климатических зон – от холодного до тропического влажного и сухого климата, включая условия умеренного и умеренно теплого климата. На рис. 1 представлены метеопараметры климатических зон натурных испытаний.

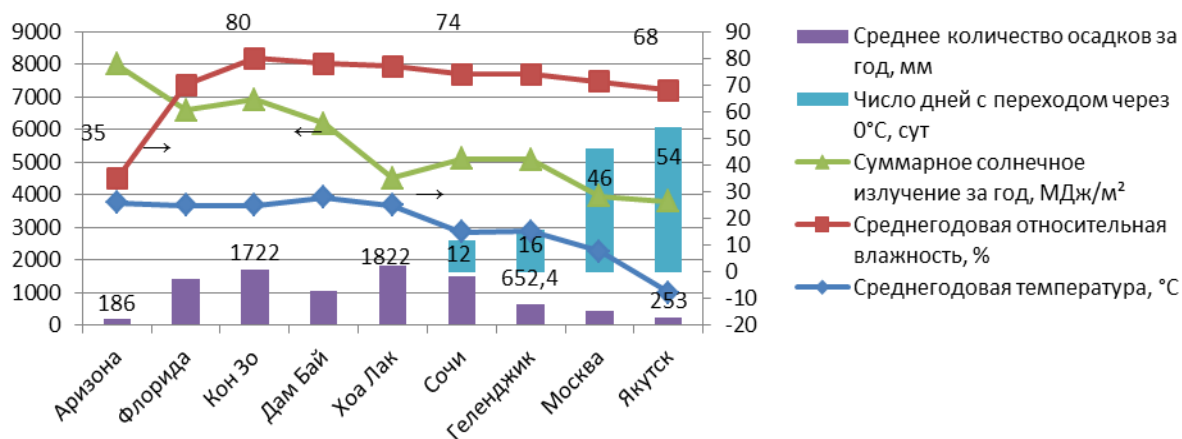


Рис. 1. Среднегодовые метеорологические параметры на климатических станциях в период экспозиции образцов

Регистрация основных метеорологических параметров – в том числе температуры и относительной влажности воздуха, суммарного солнечного излучения, количества осадков, атмосферного давления и др. – проводилась на всех девяти климатических испытательных станциях.

Лабораторные климатические испытания (ЛКИ) проводили в соответствии с ГОСТ 9.707–81. Образцы испытывали: на воздействие повышенной влажности 85% при температуре 60°C , на тропикостойкость (СТП 1-595-20-100–2002) и термостарение при повышенной температуре (ГОСТ 9.707–81).

В табл. 1 представлены типы климата в соответствии с ГОСТ 16350–80 и ГОСТ 24482–80, а также по классификации заслуженного климатолога Б.П. Алисова, предложенной в 1936 г., – как одной из наиболее логичных и основанной на физических процессах в атмосфере, распределении по земному шару воздушных масс и их циркуляции.

Для климатических испытаний в натурных условиях изготовили образцы размером 150×150 мм, без нанесения защитного лакокрасочного покрытия, что необходимо

для выявления характера поведения стеклопластика без дополнительной защиты в зависимости от климатических условий и продолжительности испытаний.

Таблица 1

Тип климата при экспозиции образцов

Климатическая станция	Тип климата	
	по ГОСТ 24482–80, ГОСТ 16350–80	по классификации Б.П. Алисова
Аризона	Тропический сухой	Тропический пояс – тропический сухой (пустынный) климат
Флорида	Тропический влажный	Тропический пояс – пассатный климат с восточными ветрами
Кон Зо	Тропический влажный	Субэкваториальный пояс – тропический муссонный климат
Дам Бай	Тропический влажный	Субэкваториальный пояс – субэкваториальный климат
Хоа Лак	Тропический влажный	Субэкваториальный пояс – муссонный климат
Сочи	Теплый влажный	Субтропический влажный климат средиземноморского типа
Геленджик	Умеренно теплый с мягкой зимой	Субтропический сухой климат средиземноморского типа
Москва	Умеренный	Умеренный пояс – внетриконтиентальный умеренный климат
Якутск	Очень холодный	Умеренный пояс – резко континентальный климат

Оценку изменения прочности при межслойном сдвиге образцов испытаний проводили в соответствии с ASTM D2344, прочности при изгибе – по ASTM D7264/D7264M. Оценку изменений на поверхности образцов после испытаний проводили с помощью ИК-спектроскопии Фурье.

Исследование сохраняемости свойств стеклопластика на цианэфирной основе

Оценку изменений физико-механических свойств образцов из стеклопластика проводили после натурных климатических испытаний во всех рассмотренных зонах после 12 мес экспозиции, а также по окончании экспозиции.

На рис. 2 представлены результаты изменения прочности при межслойном сдвиге при температурах 20 и 160°C образцов из стеклопластика после натурных климатических испытаний в климатических зонах холодного, умеренного и тропического климата. Продолжительность испытаний составляла от 1 года до 3 лет. По результатам испытаний получали зависимости изменения прочности от количества суммарного солнечного излучения, полученного образцами, и количества осадков, выпавших в зоне экспозиции за прошедший период. Данные параметры выбрали в качестве одних из наиболее активных климатических факторов, влияющих на деструкцию образцов стеклопластика и, кроме того, существенно зависящих от места экспозиции.

На рис. 2 также отражены некоторые результаты изменения прочностных свойств исследованных стеклопластиков после лабораторных климатических испытаний (ЛКИ) в соответствии с режимами, указанными ранее. По результатам ЛКИ установлено, что наибольшее воздействие на снижение прочности при межслойном сдвиге образцов из стеклопластика ВПС-47/7781 оказывают климатические условия тропической камеры, имитирующей условия тропического влажного климата.

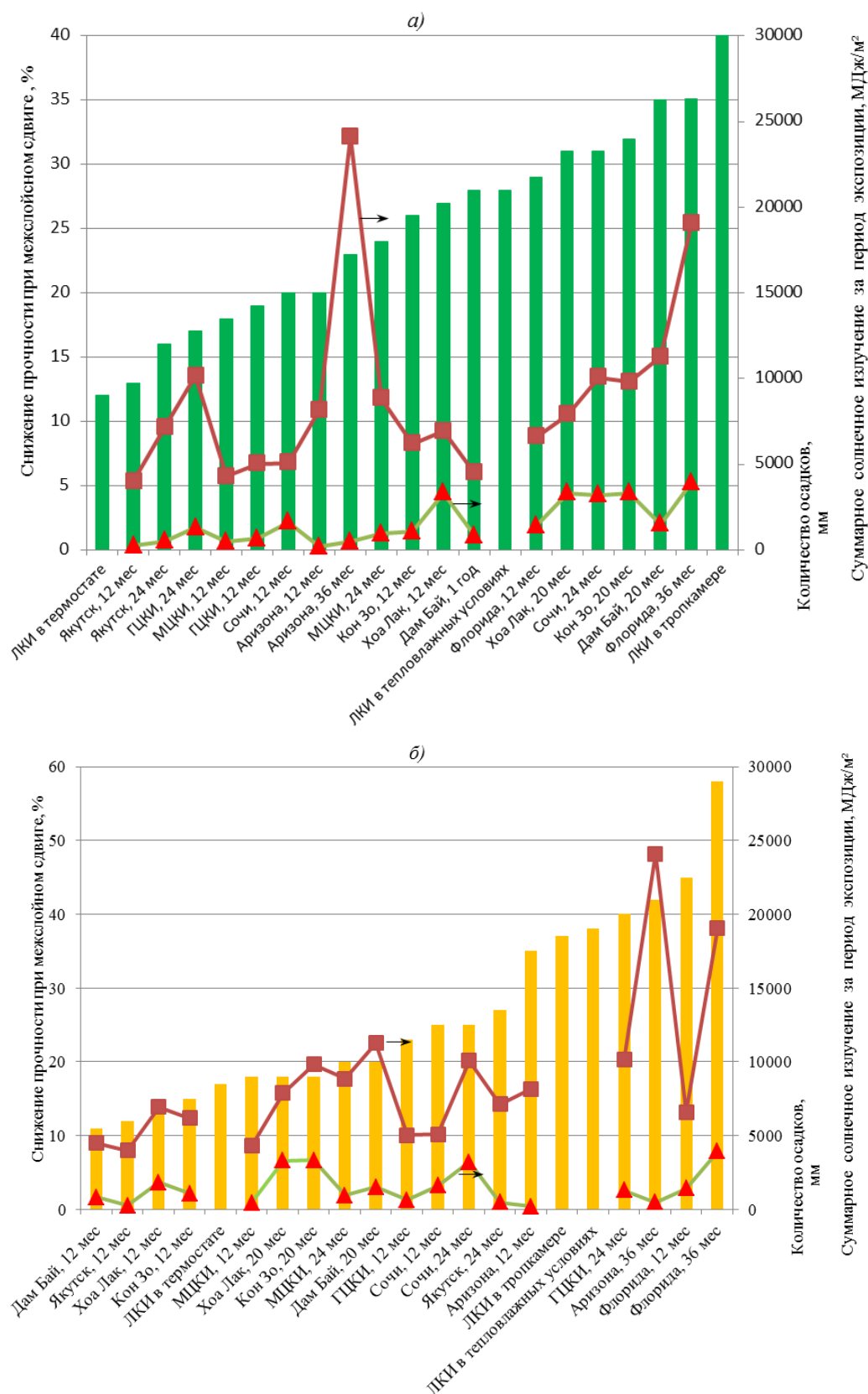


Рис. 2. Снижение прочности при межслойном сдвиге образцов из стеклопластика при температуре испытания 20 (а) и 160°C (б) после лабораторных климатических испытаний (ЛКИ) в течение 3 мес и натуральных испытаний в различных климатических зонах

Результаты натурных климатических испытаний подтверждают, что продолжительное воздействие влажного тропического климата снижает физико-механические характеристики стеклопластика ВПС-47/7781 наибольшим образом.

Результаты испытаний показывают, что повышенная влажность при постоянно высокой температуре воздуха ($\sim 30^{\circ}\text{C}$) в основном тропического климата в наибольшей степени влияет на потерю прочности при межслойном сдвиге. Прочность при межслойном сдвиге в условиях Флориды снижается на 29% при температуре испытаний 20°C , в условиях Аризоны – на 23%. При температуре испытаний 160°C снижение составляет 58 и 42% соответственно. Тем самым сухой тропический климат Северной Америки (Аризона), где суммарное солнечное излучение за время экспозиции было наибольшим за прошедший период экспозиций на рассмотренных станциях, оказывает влияние на падение значений прочностной характеристики, изменение которых сопоставимо с изменениями при экспозиции в Москве и Геленджике.

Прочность при изгибе в наибольшей степени сохраняется в условиях умеренного и холодного климата. Условия тропического климата, т. е. продолжительного воздействия солнечного излучения при повышенной температуре и влажности, значительно снижают прочность при изгибе – от 20 до 53% в зависимости от климатической зоны, продолжительности экспозиции и температуры прочностных испытаний (рис. 3).

Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь исследуемых образцов из стеклопластика снижаются (табл. 2) практически для всех образцов. Исключение составляют образцы, экспонировавшиеся в условиях загрязненной атмосферы при повышенной влажности в течение всего периода экспозиции на климатической станции в Хоа Лак, для которых тангенс угла диэлектрических потерь через 12 мес экспозиции увеличивается, а далее остается на уровне исходного значения.

Таблица 2

**Диэлектрические характеристики стеклопластика после экспозиции
в условиях тропического климата**

Зона экспозиции	Срок экспозиции, мес	Диэлектрическая проницаемость	Тангенс угла диэлектрических потерь
		при частоте 10^{10} Гц по ГОСТ Р 8.623–2006	
В исходном состоянии		4,84	$1,17 \cdot 10^{-2}$
Дам Бай	12	4,4	$1 \cdot 10^{-2}$
	20	4,32	$1 \cdot 10^{-2}$
Кон Зо	12	4,36	$1 \cdot 10^{-2}$
	20	4,36	$0,9 \cdot 10^{-2}$
Хоа Лак	12	4,39	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	20	4,38	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Флорида	12	4,2	$0,9 \cdot 10^{-2}$
	36	4,63	$0,9 \cdot 10^{-2}$
Аризона	12	3,6	$0,9 \cdot 10^{-2}$
	36	4,60	$0,9 \cdot 10^{-2}$

Температура начала стеклования, как один из важных показателей температурного диапазона работы материала, за первый год экспозиции снижается на $25\text{--}28^{\circ}\text{C}$, а при увеличении продолжительности экспозиции остается стабильной.

Интервал стеклования расширяется и смещается в зону более низких температур. Влагосодержание, определенное по методу Фишера, после трех лет экспозиции в условиях Флориды составило 0,38%, в условиях Аризоны 0,24%. Методом ИК-спектроскопии Фурье (рис. 4) выявлены некоторые химические изменения [15].

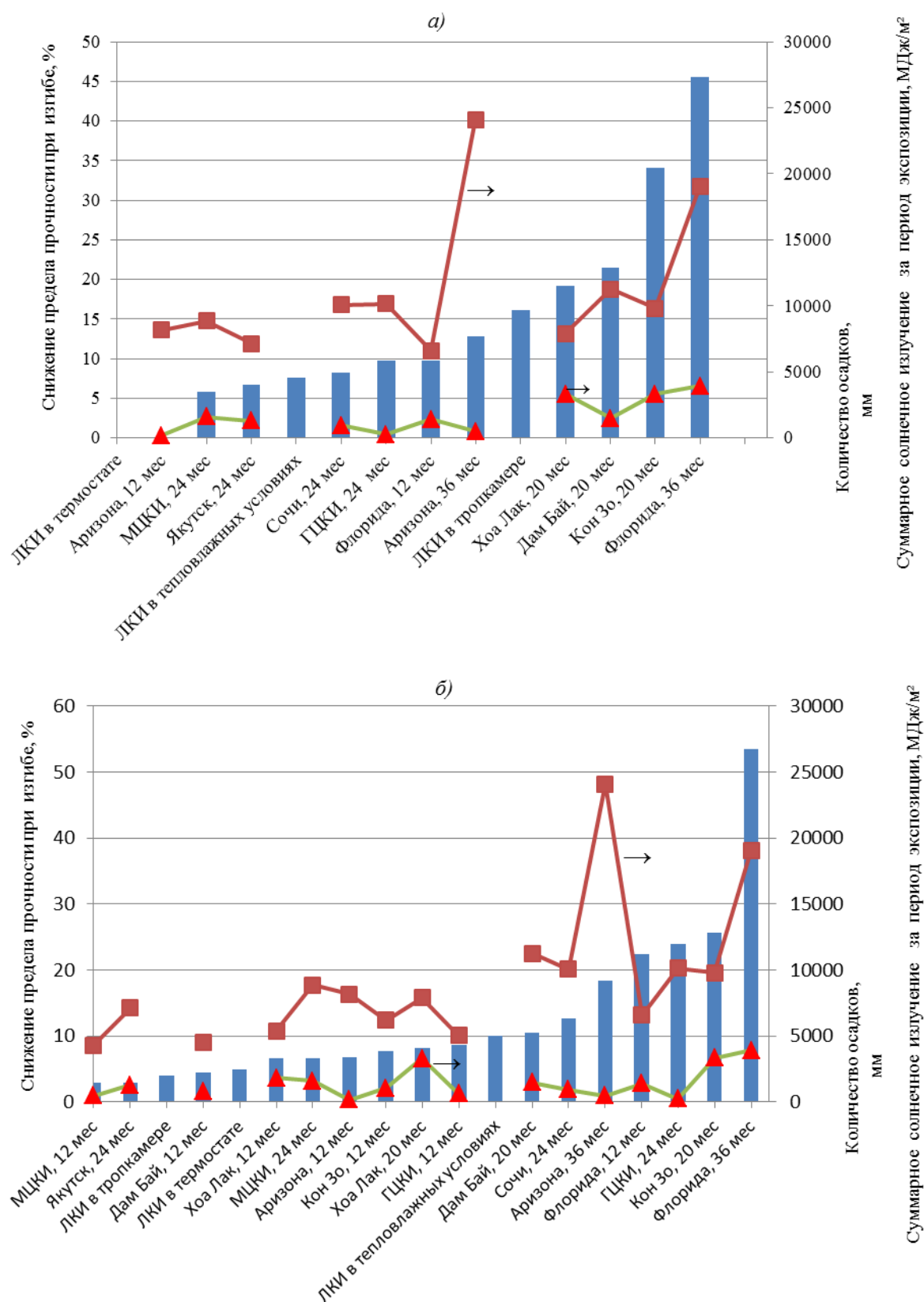


Рис. 3. Снижение прочности при изгибе образцов из стеклопластика при температуре испытания 20 (а) и 160°C (б) после лабораторных климатических испытаний (ЛКИ) в течение 3 мес и натурных испытаний в различных климатических зонах

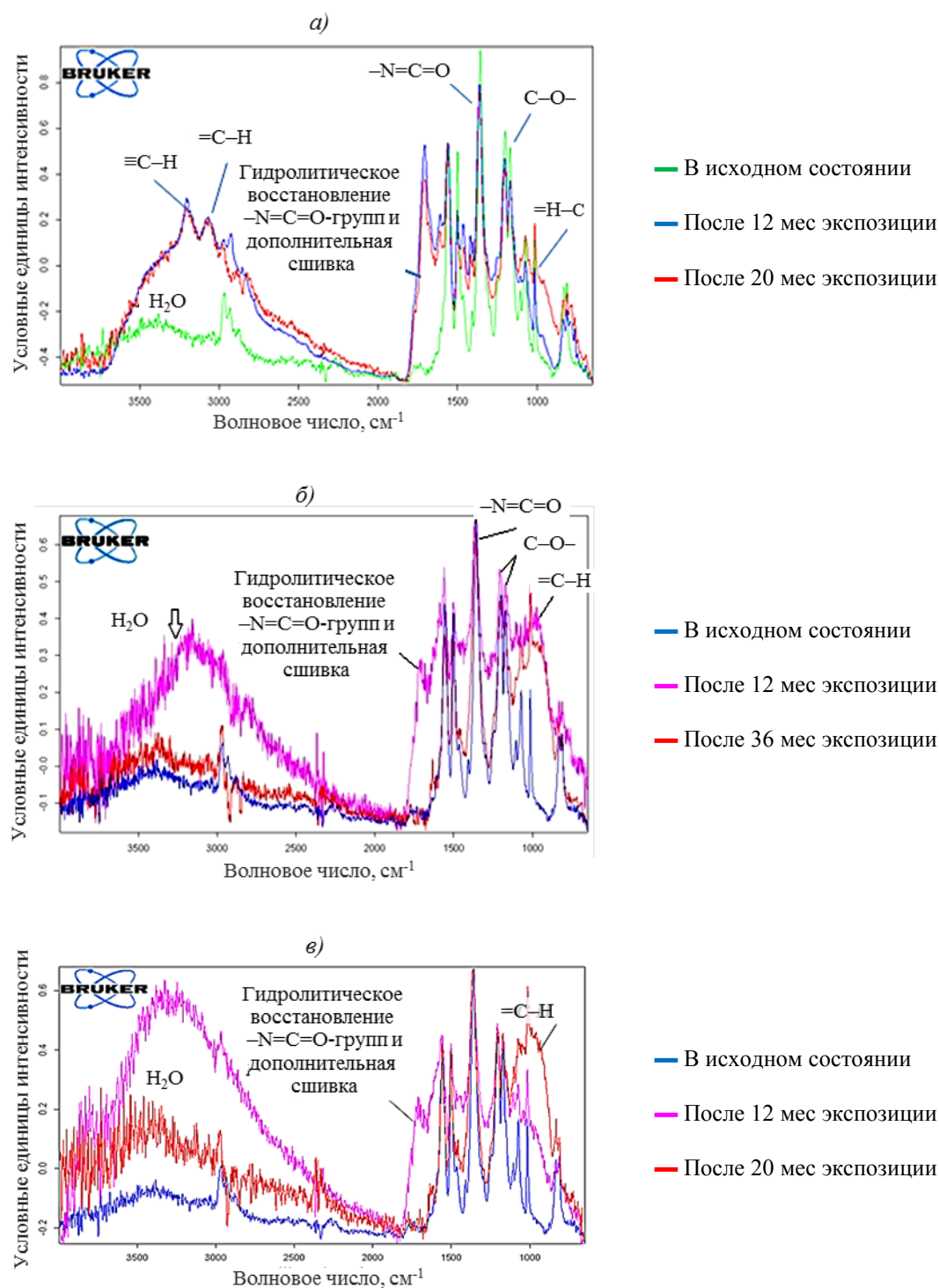


Рис. 4. ИК-спектры Фурье для образцов из стеклопластика после экспозиции во Вьетнаме – зона Кон Зо (а), в Аризоне (б) и во Флориде (в)

Характерный пик при волновом числе 1400 см^{-1} соответствует наличию изоцианатных групп на поверхности материала. В процессе проведения испытаний диффундирующие в материал молекулы воды вступают в химическую реакцию с изоцианатными группами и восстанавливают их до карбонилдиаминных групп. Этому процессу

соответствуют снижению пика при волновом числе 1400 см^{-1} , а также возникающая после экспозиции область пиков $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. После экспозиции в течение 20 мес высота этого пика ниже, чем после экспозиции в течение 12 мес. Снижение пика при длительной экспозиции связано с разложением карбонилдиаминных групп под действием факторов окружающей среды (температура, УФ-излучение). Появление пиков в области волновых чисел $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$ для продолжительности экспозиции в течение 12 и 20 мес свидетельствует о появлении в структуре материала двойных связей между атомами углерода и, как следствие, о возникновении дополнительных сшивок. Появляющиеся пики в области волновых чисел 3200 и 3300 см^{-1} характерны для деформационных колебаний связи C–H при двойной C=C-связи (3200 см^{-1}) и тройной C≡C-связи (3300 см^{-1}). Данные пики свидетельствуют о появлении двойных и тройных связей в концевых группах полимерных молекул.

Появление новых двойных и тройных связей между атомами углерода свидетельствует о дегидрировании молекулы полимера, снижении расстояния между атомами (кратные связи короче) и появлении дефектов структуры полимера, что снижает прочностные характеристики материала и увеличивает его влагонасыщение.

Заключения

Для рассмотренного композиционного материала – стеклопластика на цианэфирной основе – при повышенной влажности и постоянно высокой температуре тропического влажного климата прочностные свойства за 2–3 года климатического старения снижаются на 35–50% как при комнатной, так и при повышенной температуре испытаний [16].

Высокая термостойкость исследованного стеклопластика подтверждается сохранением физико-механических свойств материала после продолжительного воздействия повышенной температуры (изменение – не более 15%). Условия сухого тропического климата (Аризона) не являются для данного материала самыми жесткими – прочностные свойства при экспозиции в целом сохраняются (изменение – не более 20%), за исключением прочности при межслойном сдвиге при повышенной температуре. Воздействие сухого тропического климата в меньшей степени, чем влажного тропического климата, влияет на изменение прочностных свойств.

Проведенные испытания подтверждают возможность применения стеклопластика в изделиях авиационного назначения во всеклиматическом исполнении по ГОСТ 15150–69. Однако испытания показали, что для использования стеклопластика в таких изделиях необходимо соблюдать специально разработанный для каждого изделия регламент эксплуатации и назначать минимальный коэффициент запаса прочности не менее 2 на изменение свойств в процессе климатического старения [17, 18].

ЛИТЕРАТУРА

1. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
2. Курносов А.О., Мельников Д.А. Характеристики стеклопластиков на основе высокодеформативных расплавных связующих в условиях воздействия эксплуатационных факторов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. №11. С. 14–17.
3. Филатов М.Я. Оптические методы исследования разрушения полимерных материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 132 с.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.

5. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
6. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37) С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
7. Климатические испытания // История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 429–438.
8. Гуртовник И.Г., Спортсмен В.Н. Стеклопластики радиотехнического назначения. М.: Химия, 1987. 160 с.
9. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохранения свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
10. Валевин Е.О., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексный подход к исследованию процессов старения полимерных композиционных материалов при воздействии климатических факторов // Сб. докл. II Всеросс. науч.-технич. конф. «Климат-2017. Проблемы оценки климатической стойкости материалов и сложных технических систем». Геленджик, 2017. С. 8–20.
11. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.И. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. М.: Мир, 2002. 368 с.
12. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 365 с.
13. 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.
14. Николаев Е.В., Павлов М.Р., Андреева Н.П., Славин А.В., Скирта А.А. Исследование процессов старения полимерных композиционных материалов в натурных условиях тропического климата Северной Америки // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3–4. Ст. 08. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 23.05.2018).
15. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №6 (42). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-11-11.
16. Николаев Е.В., Павлов М.Р., Лаптев А.Б., Пономаренко С.А. К вопросу определения сорбированной влаги в полимерных композиционных материалах // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №8 (56). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.09.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-7-7.
17. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // Авиационные материалы и технологии. 2018. №3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
18. Валевин Е.О., Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Павлов М.Р. Влияние метеопараметров на эксплуатацию полимерных композиционных материалов в изделиях авиационной и ракетно-космической техники // Моделирование параметров атмосферы в ракетно-космической технике: тр. по материалам науч.-технич. конф. Королев, 2017. С. 91–94.