

УДК 543.51; 669.1

А.В. Алексеев¹, П.В. Якимович¹, И.С. Легкодухова²**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ (МЕНЕЕ 0,0005% (ПО МАССЕ)) МЫШЬЯКА В НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДАМИ ИСП-МС И ААС С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-3-10

Проведено определение низких содержаний (<0,0005% (по массе)) мышьяка в сложнелегированных образцах никелевых сплавов методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) с электротермической атомизацией. Методом ИСП-МС определено также содержание мышьяка в хроме, являющемся легирующим компонентом никелевых сплавов. Приведена методика растворения пробы и подготовки ее к анализу. Спектральные интерференции устранены с помощью использования уравнений математической коррекции, реакционно-столкновительной ячейки и с применением корректирующих добавок. Правильность полученных результатов подтверждена анализом сертифицированных стандартных образцов никелевых сплавов и хрома.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектрометрия, никелевые сплавы, определение вредных примесей, анализ хрома, микроволновая пробоподготовка.

A.V. Alekseev¹, P.V. Yakimovich¹, I.S. Legkodukhova²**DETERMINATION OF LOW CONTENTS (LESS THAN 0,0005%) OF ARSENIC IN NICKEL ALLOYS BY ICP-MS AND AAS METHODS WITH ELECTROTHERMAL ATOMIZATION**

In this work, the determination of low contents (less than 0,0005 wt. %) of arsenic in complex alloyed samples of nickel alloys was carried out by means of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. Also, the ICP-MS method was used to determine the arsenic content in chromium, which is an alloying component of nickel alloys. A technique for dissolving a sample and preparing it for analysis is presented. Spectral interferences are eliminated by applying mathematical correction equations, a reaction-collision cell and using corrective additives. The correctness of the results obtained is confirmed by the analysis of certified reference materials of nickel alloys and chromium.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry, atomic absorption, nickel alloys, determination of harmful impurities, chromium analysis, microwave sample preparation.

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

²Акционерное общество «Ступинская металлургическая компания» [Joint stock company «Stupinskaya Metallurgical Company»]; e-mail: info@cmk-group.com

Введение

Жаропрочные никелевые сплавы являются одними из основных материалов при производстве современных газотурбинных двигателей, используемых в различных областях техники, особенно в авиастроении. Такие характеристики, как термостойкость,

жаропрочность, длительная механическая выносливость, позволяют данным материалам работать в экстремальных условиях, в том числе при температурах рабочего газа 1640–1940 К. Постоянно ведутся работы по дальнейшему улучшению свойств сплавов для создания новых образцов техники [1–4].

Необходимым условием производства качественных сплавов является проведение их химического анализа, в особенности определение вредных примесей, оказывающих негативное влияние на свойства материалов. Определение примесей следует проводить как в готовой продукции – никелевом сплаве, так и в исходных легирующих добавках – в частности, в хrome [5]. В данной работе проводили определение мышьяка – вредной примеси, для которой установлены достаточно низкие ($<0,0005\%$ (по массе)) предельные значения в современных никелевых жаропрочных сплавах.

В нормативном документе [6] приведено определение мышьяка в никелевых сплавах методом спектрофотометрии в диапазоне содержаний от 0,0005 до 0,05% (по массе). Методика основана на получении мышьяково-молибденового комплекса путем растворения навески пробы в азотной кислоте и добавления соответствующего комплексообразователя. Далее данный комплекс восстанавливают до мышьяково-молибденовой сини и измеряют оптическую плотность при 750 или 660 нм, рассчитывая исходное содержание мышьяка. К классическим методам анализа можно отнести титриметрический анализ, позволяющий определять мышьяк в диапазоне содержаний от 0,1 до 1% (по массе). Методика основана на восстановлении мышьяка гипофосфитом натрия. Далее в раствор вносят избыток йода, который титруют сульфитом натрия [7]. Однако данные методики не позволяют определять мышьяк в необходимых содержаниях, а также очень трудоемки и длительны.

Амперометрический метод допускает определение мышьяка в диапазоне содержаний от 0,01 до 0,2% (по массе). Навеску пробы растворяют в азотной кислоте, приливают серную кислоту, упаривают, разбавляют водой и вносят гидразин с бромистым калием. Далее раствор перегоняют в приборе дистилляции мышьяка с избытком соляной кислоты. Затем проводят амперометрическое титрование полученного раствора смесью бромноватокислого и бромистого калия. Силу тока измеряют с помощью чувствительного гальванометра, определяя точку эквивалентности по пересечению двух прямых в координатах «ток–объем раствора титранта» [8]. К электрохимическим методам анализа также относится потенциометрия. Методика с использованием данного метода позволяет определять схожие диапазоны содержаний мышьяка – от 0,05 до 0,2% (по массе). Мышьяк отделяют от основы также путем дистилляции в виде хлорида в присутствии гидразина с бромистым калием, а затем проводят потенциометрическое титрование бромноватокислым калием до получения скачка потенциала, после чего рассчитывают исходное содержание определяемого элемента по количеству израсходованного титранта [9]. Данные методики также длительны и трудоемки и характеризуются недостаточными диапазонами определяемых содержаний мышьяка для анализа современных сплавов.

Современные методы анализа, одним из которых является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), позволяют определить массовую долю мышьяка в различных сплавах. Так, в работе [10] проводили определение мышьяка в лигатуре «железо–вольфрам» путем предварительного осаждения основы в виде $PbWO_4$ и Na_3FeF_6 и с последующим анализом отделенного раствора. При этом минимальное полученное содержание мышьяка составило 0,0018% (по массе). Меньшие содержания определять затруднительно из-за низкой интенсивности спектральной линии (189 нм) эмиссии мышьяка. Однако к недостаткам данного метода можно также отнести наличие большого количества спектральных интерференций (наложений), для чего и потребовалось отделение основных компонентов лигатуры.

В никелевых сплавах массовую долю мышьяка $<0,0005\%$ (по массе) можно определять с помощью ИСП-АЭС в графитовой кювете. В ГОСТ 24018.6–80 описана такая методика, которая позволяет определять содержание мышьяка от $0,0001\%$ (по массе). Навеску пробы растворяют в смеси соляной и азотной кислот, затем проводят дистилляцию, отделяя мышьяк в виде хлорида. Далее аликвотную часть полученного раствора вводят в графитовую кювету и измеряют величину поглощения (при $193,7$ нм), по которой рассчитывают содержание мышьяка в сплаве [11]. Таким образом, данная методика имеет сложную и длительную пробоподготовку.

В химической лаборатории Испытательного центра АО «Ступинская металлургическая компания» (АО «СМК») разработана и успешно применяется МИ №04-17 «Методика измерений массовой доли микропримесей химических элементов в сплавах на основе никеля на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией», позволяющая измерять массовую долю мышьяка в сплавах на основе никеля после растворения навески образца в смеси соляной и азотной кислот и разведения раствора водой для лабораторного анализа второй степени очистки, без проведения дополнительных процедур с растворами. Измерения выполняют на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией ICE 3400. Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) является одноэлементным методом, с помощью которого последовательно измеряется содержание каждого заявленного химического элемента. Это увеличивает время проведения анализа.

К многоэлементным методам определения примесей в различных материалах относится масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [12], которая позволяет одновременно определять большое число элементов и отличается низкими пределами обнаружения, простотой пробоподготовки с использованием микроволнового разложения пробы в смеси кислот. Однако прямое определение мышьяка в сплавах, легированных кобальтом, затруднительно из-за наличия спектральной интерференции (наложения) сигнала от $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ на сигнал от $^{75}\text{As}^+$. При определении мышьяка в хроме возникает интерференция $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ на $^{75}\text{As}^+$, так как для растворения хрома необходима соляная кислота [13]. Решить эти проблемы можно путем применения приставки гидридной генерации паров в сочетании с ИСП-МС. В приставке происходит восстановление мышьяка до летучих гидридов, которые отделяются от основы и в виде паров попадают в масс-спектрометр [14]. Однако данная методика осложняется необходимостью наличия приставки гидридной генерации, а также трудоемкостью приготовления большого количества реагентов, жизнеспособность которых незначительна. Спектральные интерференции также возможно преодолеть, используя уравнения математической коррекции, реакционно-столкновительную ячейку [15] и применяя корректирующие добавки.

Таким образом, целью данной работы является исследование сходимости результатов при определении низких содержаний ($<0,0005\%$ (по массе)) мышьяка в образцах никелевых сплавов, легированных кобальтом, методами ИСП-МС и ААС с электротермической атомизацией.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.1. «Монокристаллические жаропрочные суперсплавы, включая эвтектические и естественные композиты» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Аппаратура

В работе использовали масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP Q. Для достижения максимальных аналитических сигналов определяемых

элементов выполняли автоматическую настройку параметров работы прибора в соответствии со стандартной процедурой подготовки прибора, заданной производителем:

Параметр прибора	Значение параметра
Плазмообразующий газ, л/мин	13,2
Вспомогательный газ, л/мин	0,7
Распылительный газ, л/мин	0,89
Скорость перистальтического насоса, об/мин	43
Глубина плазмоотбора, мм	6
Мощность высокочастотного генератора, Вт	1350
Число каналов на массу	1
Число сканов в реплике	50
Число реплик для образца	3
Время интегрирования, с	0,02
Напряжение на экстракторе, В	159
Напряжение на фокусной линзе, В	3,2
Разрешение, а.е.м.	0,7
Распылитель	Микропоточный, концентрический PFA-ST (400 мкл/мин)
Распылительная камера	Кварцевая, циклонная с термоэлектрическим охлаждением
Температура распылительной камеры, °С	2,7
Самплер	Стандартный никелевый
Скиммер	Стандартный никелевый со вставкой 3,5 мм

При этом для настроечного раствора, содержащего Li, In, Ba, Ce, U с концентрацией 1 мкг/дм³, чувствительность составляла, (имп/с)/(мкг/дм³), не менее: 60000 – для ⁷Li, 250000 – для ¹¹⁵In, 400000 – для ²³⁸U, уровень оксидных ионов достигал ¹⁵⁶CeO/¹⁴⁰Ce=2,0%, а уровень двухзарядных ионов ¹³⁷Ba²⁺/¹³⁷Ba=2,5%.

Работа реакционно-столкновительной ячейки с гелием в режиме дискриминации по кинетической энергии (KED) дает возможность избежать возникновения новых интерференций, которые имеют место при использовании реакционноспособных газов, что в свою очередь позволяет анализировать образцы со сложной матрицей и переменным составом [16]. Произведена настройка работы реакционно-столкновительной ячейки в режиме KED с гелием. Значение напряжения на входе в масс-анализатор составило -16 В, а значение напряжения на выходе из ячейки: -19 В. Расход гелия через ячейку подобран вручную и составил 6,1 мл/мин, при этом достигнут минимальный уровень оксидных ионов: ¹⁵⁶CeO/¹⁴⁰Ce=0,4%.

Для растворения проб использовали систему микроволновой пробоподготовки MARS 6 с тефлоновыми автоклавами MARS Xpress Plus объемом 100 см³, а для проведения анализа методом ААС – атомно-абсорбционный спектрометр ICE 3400 с авто-самплером и блоком электротермической атомизации GFS, графитовую кювету без пиролитического покрытия, лампу с полым катодом на мышьяк (ток лампы 12 мА). Измерения проводили на длине волны 193,7 нм при ширине щели 0,5 нм.

Реагенты и объекты исследования

Для растворения проб использовали азотную и соляную кислоты марки «осч», очищенные с помощью системы перегонки без кипения BSB-939-IR, а также фтористоводородную кислоту (40% (по массе)). В качестве растворителя применяли деионизированную воду (сопротивление не менее 18,2 МОм), а в качестве внутреннего стандарта,

который вводили вручную, – растворы индия и европия с концентрацией 2 мкг/л, приготовленные из стандартных растворов индия и европия с концентрацией 1 г/л. Для метода корректирующих добавок применяли стандартный раствор кобальта с концентрацией 1 г/л, а при построении градуировки для аналитического определения – стандартный раствор мышьяка с концентрацией 1 мг/л.

Исследовали сертифицированный стандартный образец (СО) состава никелевого сплава – Н6 (по реестру №59-17), стандартный образец АО «СМК» и сертифицированный СО состава хрома – ГСО типа Х97,5(Ф8). Провели также анализ трех образцов производственных плавок никелевого сплава (1, 2 и 3) и двух образцов хрома (4 и 5), используемого при производстве различных марок никелевых сплавов.

В масс-спектрометре в качестве плазмообразующего, распылительного и вспомогательного газа использовали аргон с чистотой 99,998%, а в качестве газа реакционно-столкновительной ячейки – гелий с чистотой 99,999%.

В атомно-абсорбционном спектрометре в качестве защитного и транспортирующего газа использовали аргон с чистотой 99,998%.

Пробоподготовка образцов

Для проведения анализа методом ИСП-МС использовали образцы никелевых сплавов массой по 0,5 г (по 4 параллельные пробы каждого), которые растворяли в растворе состава: 20 мл воды + 8 мл азотной кислоты + 2 мл плавиковой кислоты. Образцы хрома растворяли в растворе состава: 13 мл воды + 15 мл соляной кислоты + 3 мл азотной кислоты. Полученный раствор доводили до объема 100 мл и разбавляли до концентрации 0,5 г/л по матрице, далее использовали непосредственно для измерения.

Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения масс-спектрометра Qtegra. За результат измерений принимали среднее арифметическое значение массовой доли мышьяка, полученное из двух параллельных измерений образца.

Для проведения анализа методом ААС навеску образца массой 100 мг растворяли в смеси соляной (ГОСТ 3118–77) и азотной (ГОСТ 4461–77) кислот.

Температурная программа работы атомно-абсорбционного спектрометра в режиме определения мышьяка:

Режим определения	Температура, °С
Сушка	100
Озольение	1200
Атомизация	2750

Измерение проводили в потоке аргона с отключением его на стадии атомизации.

Массовую долю мышьяка вычисляли по двухточечному градуировочному графику. За результат измерений принимали среднее арифметическое значение массовой доли мышьяка, полученное из двух параллельных измерений образца.

Результаты и обсуждение

В таблице представлен изотоп мышьяка для анализа методом ИСП-МС, а также основные интерференции и способы их подавления.

Таким образом, при определении мышьяка в никелевых сплавах, легированных кобальтом, возникает спектральная интерференция (наложение) сигнала оксида кобальта на сигнал мышьяка. Преодолеть данную проблему можно путем использования реакционно-столкновительной ячейки в режиме KED с гелием, а также применением

корректирующих добавок. При анализе хрома на содержание мышьяка интерферентом является хлорид аргона, при этом следует также использовать режим работы прибора KED и математическую коррекцию.

Изотоп определяемого элемента, основные интерференции и способы их подавления

Определяемый элемент	Изотоп	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы	Распространенность иона-интерферента, %	Способ подавления интерференции
As	^{75}As	100	$^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$	99,76	1. Измерение в режиме работы прибора KED. 2. Измерение с использованием корректирующих добавок
			$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75,77	1. Математическая коррекция: $^{75}\text{As} = ^{75}\text{As} - k \cdot ^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, где ^{75}As и $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ – интенсивности при $m/z=75$ и 77 соответственно; $k=3,13$ (коэффициент подобран программно). 2. Измерение в режиме работы KED

Определение мышьяка в никелевых сплавах

Для подбора условий анализа и проверки правильности проведено определение мышьяка в СО никелевого сплава Н6 с использованием режима KED, корректирующих добавок и без них в стандартном режиме работы (STD). Для сравнения данные образца также проанализировали методом ААС с электротермической атомизацией, так как при использовании данного метода нет интерференций и возможно получить наиболее точные результаты.

Результаты определения мышьяка в СО никелевого сплава Н6 при различных условиях анализа ($n=4$, $P=0,95$):

Условия анализа	Массовая доля As, мг/кг
STD	28±3
KED	35±4
Корректирующие добавки	10±2
ААС	8,1
Аттестованное значение	8,4

Как видно, при режимах анализа STD и KED получены сильно завышенные результаты, а применение корректирующих добавок позволяет получить точные значения содержаний мышьяка (аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения). Точные результаты также получены при использовании метода ААС с электротермической атомизацией.

Таким образом, для определения мышьяка в никелевых сплавах, легированных кобальтом, необходимо использовать корректирующие добавки.

Далее провели определение мышьяка в трех образцах производственных плавок никелевого сплава (1, 2 и 3) методами ИСП-МС и ААС с электротермической атомизацией.

Результаты определения мышьяка в трех образцах производственных плавок никелевого сплава (1, 2 и 3) методами ИСП-МС и ААС с электротермической атомизацией ($n=4$, $P=0,95$):

Методы	Массовая доля As, мг/кг, в образцах		
	1	2	3
ИСП-МС	8±1	7±1	4±1
ААС	8,1	7	3,4

Полученные результаты свидетельствуют о возможности определения низких содержаний (<0,0005% (по массе)) мышьяка в никелевых сплавах, легированных кобальтом, методом ИСП-МС, что подтверждается близкими результатами для двух методов.

Определение мышьяка в хроме

Для подбора условий анализа и проверки правильности провели определение мышьяка в СО хрома X97,5(Ф8) с использованием режима KED, математической коррекции и без нее в режиме работы STD. Для сравнения данный образец также проанализировали методом ААС с электротермической атомизацией.

Результаты определения мышьяка в СО хрома X97,5(Ф8) при различных условиях анализа ($n=4$, $P=0,95$):

Условия анализа	Массовая доля As, мг/кг
STD	1,7±0,5
KED	0,3±0,1
Математическая коррекция	0,8±0,2
ААС	0,3±0,1
Аттестованное значение	0,3±0,1

Как видно, при режиме анализа STD и с использованием математической коррекции получены завышенные результаты, а применение режима работы KED позволяет получить точные значения содержаний мышьяка (аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения). Точные результаты также получили при использовании метода ААС с электротермической атомизацией.

Таким образом, для определения мышьяка в хроме при содержаниях <0,0005% (по массе) необходимо использовать режим работы прибора KED.

Далее провели определение мышьяка методом ИСП-МС.

Результаты определения мышьяка в двух образцах хрома (4 и 5) методом ИСП-МС ($n=4$, $P=0,95$):

Метод	Массовая доля As, мг/кг, в образцах	
	4	5
ИСП-МС	7±2	15±3

Полученные результаты свидетельствуют о возможности определения низких содержаний (<0,0005% (по массе)) мышьяка в хроме методом ИСП-МС.

Заключения

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- метод ИСП-МС позволяет проводить определение низких содержаний (<0,0005% (по массе)) мышьяка в никелевых сплавах, легированных кобальтом, а также анализ хрома;
- при анализе никелевых сплавов следует использовать корректирующие добавки, а при анализе хрома – режим работы KED;

- правильность результатов анализа подтверждена анализом сертифицированных стандартных образцов никелевых сплавов и хрома;
- метод ААС с электротермической атомизацией позволяет определять низкие содержания ($<0,0005\%$ (по массе)) мышьяка в никелевых сплавах и хrome.

Библиографический список

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., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
3. Базылева О.А., Оспенникова О.Г., Аргинбаева Э.Г., Летникова Е.Ю., Шестаков А.В. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 104–115. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-104-115.
4. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы для турбинных лопаток перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 72–103. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103.
5. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // *Компетентность*. 2017. №2. С. 40–46.
6. ГОСТ 6689.13–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения мышьяка. М.: Изд-во стандартов, 1992. С. 1–4.
7. ГОСТ 1293.4–83. Сплавы свинцово-сурьмянистые. Методы определения мышьяка. М.: Изд-во стандартов, 1983. С. 8–11.
8. ГОСТ 1652.8–77. Сплавы медно-цинковые. Методы определения мышьяка. М.: Изд-во стандартов, 1977. С. 9–12.
9. ГОСТ 12358–2002. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения мышьяка. М.: Стандартиформ, 2002. С. 11–13.
10. Maiorova A.V., Belozeroва A.A., Mel'chakova S.Yu. et al. Determination of Arsenic and Antimony in Ferrotungsten by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 74. P. S18–S26.
11. ГОСТ 24018.6–80. Сплавы жаропрочные на никелевой основе. Методы определения мышьяка. М.: Госстандарт СССР, 1980. С. 12–19.
12. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS // *Mikrochimica Acta*. 2001. Vol. 137. P. 149–155.
13. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5. №4. С. 335–369.
14. Алексеев А.В., Якимович П.В. Определение мышьяка и селена в жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС с гидридной генерацией паров // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №11. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.09.2020). DOI: 10.18557/2307-6046-2014-0-11-9-9.
15. Лейкин А.Ю., Карандашев В.К., Лисовский С.В., Волков И.А. Использование реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом ИСП-МС // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2014. Т. 80. №5. С. 6–9.

УДК 621.762

А.Е. Князев¹, А.В. Востриков¹**РАССЕВ ПОРОШКОВ В АДДИТИВНОМ
И ГРАНУЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВАХ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-11-20

Рассмотрены особенности порошков, полученных различными методами, а также их технологические свойства применительно к аддитивному и гранульному производствам. Представлена последовательность операций при получении металлопорошковых композиций. Описаны факторы, влияющие на процесс вибрационного сита с применением ультразвуковой очистки для получения заданных траекторий движения. Показаны особенности и преимущества вибрационного сита на горизонтально расположенных круглых ситах с применением ультразвуковой очистки для получения заданных траекторий движения. Приведены критерии оценки эффективности сита и даны пояснения по определению гранулометрического состава порошков и гранул.

Ключевые слова: порошок, гранула, вибрационный сит, металлопорошковая композиция, аддитивное производство, гранульное производство, фракция, ультразвук, технологические свойства, газовая атомизация, PREP-метод, сито.

А.Е. Knyazev¹, A.V. Vostrikov¹**SIEVING OF POWDERS ADDITIVE
AND POWDER MANUFACTURINGS (review)**

Considers the features of powders obtained by various methods, their technological properties in relation to additive and granular manufacturing. The sequence of operations upon receipt of metal powder compositions is presented. The factors affecting the process of vibration sieving of metal powders and granules are described. The features and advantages of vibratory sieving on horizontally arranged circular sieves using ultrasonic cleaning to obtain specified trajectories of motion are shown. Criteria for evaluating the sieving efficiency are given and explanations are given for determining the particle size distribution of powders and granules.

Keywords: powder, granule, vibration sieving, metal-powder composition, additive manufacturing, granular manufacturing, fraction, ultrasonic, technological properties, gas atomization, PREP, sieve.

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

Аддитивные технологии являются предвестником новой промышленной революции и основой шестого технологического уклада, что необходимо для полноценного развития экономики России, устранения зависимости от зарубежных поставщиков [1], создания условий для развертывания собственного производства металлопорошковых композиций (МПК), расширения ассортимента применяемых материалов [2, 3].

Более 90% всех МПК в мире для аддитивных технологий производится методом газовой атомизации (VIGA, EIGA и др.) [4]. Во ФГУП «ВИАМ» организовано производство высококачественных порошков и МПК методом газового распыления [1, 5, 6].

Производство МПК сплавов на железной, никелевой, титановой, алюминиевой основах, в том числе из их интерметаллидов, осуществляется на современных тигельных и бестигельных атомайзерах:

- лабораторном атомайзере;
- промышленном тигельном атомайзере, распылительный узел которого спроектирован с помощью компьютерного моделирования и изготовлен во ФГУП «ВИАМ»;
- промышленном бестигельном атомайзере для производства МПК тугоплавких и высокореактивных металлов, в том числе интерметаллидных титановых сплавов.

В установках 3D-печати, работающих по технологии селективного лазерного сплавления (СЛС) и используемых на созданном во ФГУП «ВИАМ» участке аддитивного производства, находят широкое применение МПК с размером частиц от 10 до 63 мкм. Зачастую специалистами в области аддитивного производства предъявляются и более строгие требования к крупности используемого порошка (10–50 и 20–40 мкм) в связи с необходимостью обеспечения требуемых технологических свойств МПК. Это связано с особенностями компактного укладывания в определенный объем и обеспечением текучести и сыпучести порошковой композиции в системах подачи материала 3D-принтеров с минимальным сопротивлением. В частности, для машин производства компании Consept Laser дисперсность порошка находится чаще всего в пределах 25–52 мкм при медианном диаметре частиц $d_{50}=27$ мкм [7].

Металлические порошки, изготовленные методом газовой атомизации (VIGA, EIGA и др.), имеют форму частиц с высоким коэффициентом сферичности (0,92–0,95) и довольно широкий гранулометрический состав (от 0,1 до 250 мкм) с высоким содержанием высокодисперсных (0,1–10 мкм) и мелких (10–20 мкм) фракций в количестве до 20% и более.

Наряду с такими требованиями к МПК для аддитивных технологий, как сферичность, высокая химическая однородность, низкое содержание газовых примесей, одним из важнейших является обеспечение определенного гранулометрического состава с высоким выходом годного.

Получение МПК требуемого гранулометрического состава, например 10–63 мкм, проводится последовательно в два этапа:

- на первом – отделение фракций размером менее 10–15 мкм из массы порошка, изготовленного на стадии газового распыления;
- на втором – отделение крупных фракций размером >63 мкм с получением на выходе целевой фракции.

В промышленном масштабе для отсева высокодисперсных и мелких фракций применяют установки аэродинамической сепарации, которые с высокой производительностью и достаточно эффективно отделяют частицы размером менее 10–20 мкм. Такие установки широко используют при сепарации порошков с размером частиц вплоть до 40–50 мкм, когда не требуется высокой точности, которая с увеличением крупности разделяемых частиц снижается.

Взаимодействия между частицами и их влияние на характеристики порошков и гранул

Первоочередное отделение высокодисперсных и мелких фракций необходимо в связи со склонностью частиц к агломерации из-за адгезии, что затрудняет последующий рассев, а также из-за их малой массы и высокого аэродинамического сопротивления – высокодисперсные частицы при ситовом расसेве оказываются во взвешенном состоянии в рабочей камере установки, осаждаются на всех внутренних поверхностях, забивают ситовые ячейки. Поэтому при проведении рассева без отделения высокодисперсных

и мелких фракций после рассева они могут содержаться как в плюсовых, так и минусовых фракциях.

Необходимость удаления высокодисперсных и мелких фракций применительно к технологии 3D-синтеза объясняется тем, что их присутствие в массе порошка из-за наличия адгезии приводит к агломерации частиц, что существенно ухудшает технологические свойства МПК [8]: снижается текучесть [9], увеличивается угол естественного откоса [10]. Это означает, что скорость прохождения частиц порошка через тонкие элементы сечения (пересыпание и подача порошка в установках через питатели) снижается вплоть до полного прекращения, ухудшаются также заполнение объемов и распределение порошка при создании рабочего слоя. При идеальных технологических свойствах порошки, как и жидкость, могут принимать форму, повторяющую форму сосуда, в котором они находятся [11].

Адгезия частиц между собой и к твердым поверхностям обусловлена силами, различными по своей природе: молекулярными, капиллярными, электрическими и кулоновскими [8]. Эти силы в большинстве случаев действуют одновременно. Однако в определенных условиях каждая из них может превалировать над другими. Агломерация возникает в результате сильного развития поверхности у высокодисперсных и мелких фракций вследствие сил межмолекулярного взаимодействия (рис. 1, а).

Электрические силы адгезии проявляются только при контакте частиц друг с другом и с рабочей поверхностью. В условиях смешения, транспортирования частицы сыпучего материала трутся друг о друга, о рабочие органы и стенки смесителя, бункера, лоток, приобретая электрический заряд. Знак заряда, его величина при прочих равных условиях зависят от материала частиц и предметов, с которыми они контактируют.

Агломерация часто вызвана влажностью порошков [8]. Капиллярные силы адгезии возникают при конденсации паров воды из влажного воздуха, находящегося в порах сыпучего материала, и при наличии пленочной влажности материала. Агломерация, вызванная влагой, представляет собой серьезную проблему для порошков с размером частиц <100 мкм. В этих случаях между частицами возникает мениск (рис. 1, б), который силами поверхностного натяжения сцепляет частицы между собой. Если размер частиц порошка <1 мкм, то такие порошки агломерируются даже в сухом состоянии [12].

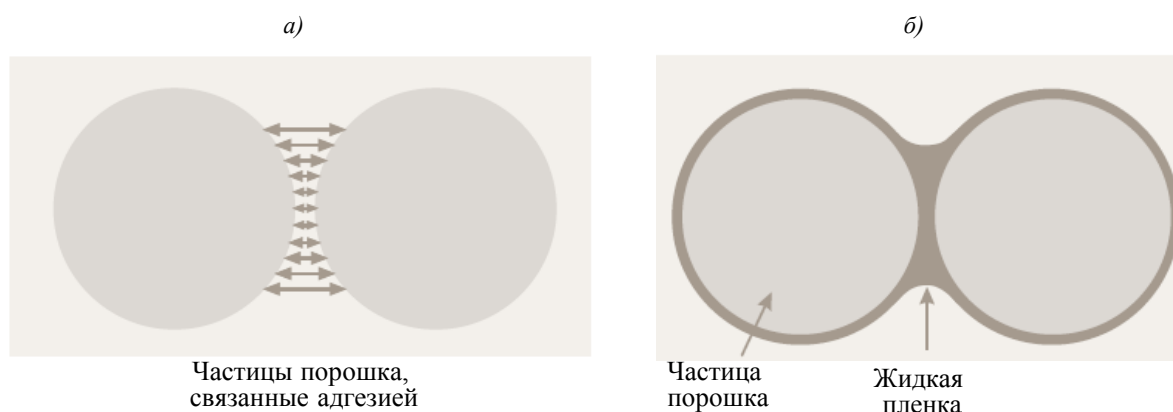


Рис. 1. Взаимодействие частиц:
а – межмолекулярное; б – с пленочной влажностью

Для частиц порошка размером более 15–20 мкм силы адгезии малы в сравнении с гравитационными силами, которые отделяют частицы друг от друга. У высокодисперсных и мелких фракций порошков силы адгезии начинают превалировать, поэтому данные фракции обладают низкими текучестью и сыпучестью.

Наличие сил сцепления частиц порошка можно определить по величине угла естественного откоса. Это угол между образующей конуса и горизонталью при свободной засыпке порошка на горизонтальную плоскость, определяющий подвижность получаемой структуры смеси. У мелких частиц неправильной формы углы откоса больше, чем у крупных сферических частиц. Для крупных сферических частиц угол откоса составляет ~30 градусов. Вообще, для свободно текущих порошков угол откоса не превышает 38 градусов. Когда же он достигает 45 градусов, это свидетельствует о наличии когезии в массе порошка [12].

Следует также отметить, что высокодисперсные и мелкие фракции имеют существенно более высокое содержание кислорода: у таких фракций, например размером 10–20 мкм для жаропрочного никелевого сплава, уровень кислорода составляет от 150 до 300 ppm, в то время как у фракций размером 10–63 мкм – от 50 до 100 ppm.

При отлаженном технологическом процессе сложностей с отделением высокодисперсных и мелких фракций с помощью аэродинамических классификаторов не возникает.

Ситовый рассев порошков и гранул

Далее, после аэродинамической классификации для получения целевой фракции переходят к отделению частиц крупных фракций методом ситового отсева. Технологическая операция отсева порошков является важной, как и все задачи, требующие получения тонких фракций на уровне 40–63 мкм, и оказывает существенное влияние на технико-экономические показатели изготовления порошков и гранул требуемой фракции. Поэтому, даже имея после распыления массу порошка с высоким содержанием целевой фракции, при отсутствии качественного оборудования или технологии отсева можно потерять значительную ее часть в отсевах или получить гранулометрический состав с высоким содержанием частиц с размерами, отличными от целевой фракции, превышающим требования нормативной документации.

Наибольшее применение при отсеве в промышленных объемах тонких фракций порошков крупностью 40–63 мкм в аддитивном, порошковом и гранульном производствах находят вибрационные установки (виброгрохоты) различных конструкций с горизонтальным или наклонным расположением ситовых полотен [12–14].

Принцип работы установок с наклонным расположением сит идентичен процессу отсева на установках с горизонтальным расположением сит. Порошок, подаваемый на поверхность сита, может начать двигаться по сити под влиянием двух факторов: наклона ситовой поверхности и неравномерности движения этой поверхности. При наклонном расположении сит имеются некоторые существенные преимущества:

- практически отсутствие забивания ячеек за счет наличия угла наклона сита, так как уменьшается необходимое ускорение для вывода частицы из состояния заклинивания в ячейке;
- простота удаления верхней (плюсовой) фракции за счет ее схода под действием силы тяжести;
- возможность в некотором диапазоне регулировать крупность просеиваемых частиц углом наклона ситового полотна.

Однако из двух вариантов предпочтительным является использование виброгрохотов с горизонтальным расположением ситовых полотен, несмотря на перечисленные преимущества конструкции с наклонным расположением сит.

Так, если на частицу действует сила тяжести q и сила P , обуславливающая движение частицы в горизонтальном направлении, то частица будет двигаться по направлению

результатирующей силы S (рис. 2, а). Для свободного прохода частицы (рис. 2, б) необходимо, чтобы ее диаметр D не превышал величины

$$D = ac - bc = l \sin \alpha - h \cos \alpha, \quad (1)$$

где l – ширина отверстия ячейки; α – угол наклона ситового полотна; h – толщина полотна; ac – проекция ширины отверстия ячейки ($l \sin \alpha$); bc – проекция толщины полотна ($h \cos \alpha$); ab – максимальный диаметр, при котором частица способна пройти через ситовое полотно при угле наклона α (рис. 2, б).

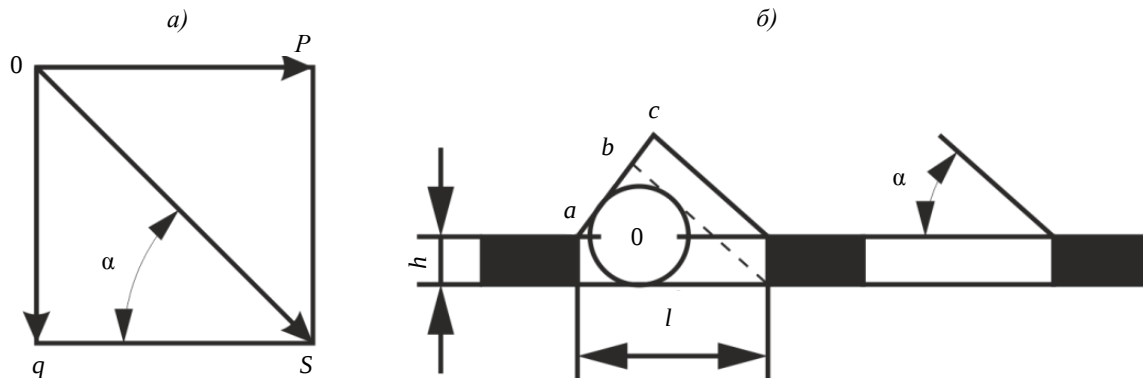


Рис. 2. Движение материала по горизонтально расположенному сити:

а – силы, действующие на частицу при движении по сити; б – проход частиц порошка через отверстия сита

Как следует из формулы (1), для наиболее выгодного просеивания необходимо иметь угол α , равный 90 градусам. Приблизительно такие условия получаются при движении частиц порошка перпендикулярно сити в вибрационных установках с горизонтальным расположением сит. При наклонном расположении ситового полотна угол α будет уменьшаться на угол наклона сита при той же результирующей силе.

Данные, приведенные в работах [13, 15], подтверждают, что несколько повышенный выход годного выявлен на установках с горизонтальным расположением сит, чем на установках с наклонным расположением. Установки с наклонным ситовым полотном удаляют в отходы больший объем годного продукта, в результате чего общий выход годного у таких установок меньше, чем у горизонтальных вибросит, на 1,5–8,0% – в зависимости от среднего размера исходных гранул [13]. Так, частицы, соизмеримые с ячейкой ситового полотна, имеют бóльшую вероятность просеяться как за счет более длительного их нахождения на сите, так и за счет того, что проекцией на горизонтальную плоскость ячейки наклонного сита из-за угла наклона вместо квадрата является прямоугольник.

Совершенной была бы сортировка (рассеивание) при просеве через сито всех частиц меньшего размера по сравнению с отверстиями ситового полотна. Практически же некоторые частицы с размерами нижнего продукта (менее размера ячейки) всегда задерживаются на сите и уходят вместе с верхним продуктом [14].

Процесс отсева (просеивания) частиц порошка носит вероятностный характер и в значительной степени является функцией расстояния, которое частица должна пройти вдоль ситового полотна, и времени нахождения на сите. Вероятность прохождения частиц через сито также связана с различными дополнительными факторами:

- технологическими свойствами порошка (влажность, форма, исходный гранулометрический состав, насыпная плотность, текучесть, сыпучесть);
- отклонениями от номинального размера ячейки ситового полотна (с классом точности);

- параметрами проведения процесса (амплитуда; частота вибрации; скорость подачи, влияющая на толщину слоя);
- эффективной площадью рассева, степенью забитости ячеек полотна частицами, эффективностью системы очистки полотна от крупных частиц.

Огромный опыт эксплуатации вибросит, накопленный при производстве заготовок дисков и валов по технологии металлургии гранул с объемом их изготовления >250 тонн гранул в год, получаемых методом плазменной плавки и центробежного распыления (метод PREP), показал существенное различие в эффективности работы ситовых полотен с ячейками размером 200–140 мкм и 100 мкм и менее – формула (1).

Частицы порошка диаметром <50 мкм при полете в газовой среде испытывают силу лобового сопротивления, соизмеримую с силой тяжести и силой виброудара ситового полотна [16]. Это обуславливает малую энергию прохождения такой гранулы через ячейку сита, следовательно, увеличивает время просева по сравнению с более крупными фракциями [13, 17] и повышает вероятность ее отвода в плюсовую фракцию (отходы). Чтобы скомпенсировать этот эффект и избежать снижения выхода годного, требуются увеличение времени нахождения порошка на сите и размера ситового полотна, а также снижение скорости рассева. Однако из-за малой энергии гранул (частиц порошка) при использовании схемы с горизонтальным расположением ситового полотна (в силу этого положения) в отверстие сита заклиниваются частицы, размер которых соответствует размеру отверстий сита или в очень небольшой степени отличается от него. Такие частицы забивают ячейки сита, приводя к уменьшению «живого» сечения и делая непригодным сито для дальнейшего просеивания. При этом, как следствие, снижаются и производительность процесса, и выход годного.

Таким образом, просеивание металлических порошков на фракции размером <100 мкм практически не может обходиться без использования средств самоочистки сита [13]. Поэтому и для фракций размером менее 40–63 мкм, применяемых в аддитивном производстве, и для фракций размером менее 71–100 мкм, применяемых при производстве заготовок дисков ГТД, необходимо специальное оборудование, способное обеспечить высокую производительность процесса и технологии для получения целевых фракций гранул с высоким выходом годного.

При решении проблемы забивания ячеек и удаления этих частиц из отверстий сита следует обеспечивать постоянную очистку «забитых» ячеек [18]. Для этого применяют различные системы очистки с использованием вертикально колеблющихся шаров, скользящих дисков (шайб) и щеток, механически удаляющих застрявшие в сетке частицы [19, 20]. Но такие системы очистки могут засорять массу порошка продуктами эрозии и/или деформировать ситовое полотно, снижая тем самым точность рассева.

Другой вариант очистки сит (удаления застрявших частиц) – придание заклиненным частицам ускорения, которое больше максимального ускорения, получаемого ситом от приводного механизма [21]. Эта задача решается с помощью ультразвуковой вибрации, которая препятствует забиванию ячеек ситового полотна и применение которой лишено такого недостатка, как засорение порошка продуктами эрозии систем очистки. Однако стоимость ситовых полотен с ультразвуковым ассистированием более высокая по сравнению со стоимостью стандартных сит.

Один из способов совершенствования процесса рассева на виброгрохотах с горизонтальным расположением полотна – создание сложных траекторий движения ситовых поверхностей за счет передачи виброимпульсов непосредственно ткани сетки [17], что позволяет, существенно не увеличивая габариты установки, обеспечивать необходимое время нахождения частиц на ситовом полотне.



Рис. 3. Траектории движения порошка по ситовому полотну в виде спирали: *а* – схема движения; *б* – движение по ситовому полотну в процессе рассева

Наиболее оптимальными для создания сложных траекторий движения являются установки с горизонтально расположенными круглыми ситами. Так, при создании траектории в виде закрученной спирали (рис. 3) можно существенно увеличить путь, проходимый частицей, а следовательно, повысить вероятность ее прохождения через сито, а также КПД процесса. При создании оптимальных траекторий движения возможно применение просеивающих машин с меньшими по площади ситовыми полотнами и более компактными по исполнению.

Оценка эффективности процесса ситового рассева

Очевидно, что исходные характеристики порошка, в том числе гранулометрический состав, требуют настройки режимов рассева и создания определенной траектории движения порошка по полотну сита для обеспечения эффективности процесса и получения необходимого конечного продукта с максимальным извлечением целевой фракции из исходной массы порошка.

Исходная масса, поступающая на рассев, характеризуется начальным гранулометрическим составом, где содержится определенное количество рабочей фракции, которую требуется выделить из общей массы порошка. Нередко при оценке эффективности операции рассева не используют начальный гранулометрический состав, что снижает объективность полученных результатов. Чаще всего применяется выход годного, который оценивается как соотношение массы полученной целевой фракции к исходной массе порошка. Однако данный метод не в полной мере отражает эффективность процесса рассева, так как не учитывает исходного содержания целевой фракции в исходной массе порошка, а также возможную закрупненность в полученной целевой фракции.

В работах [13, 22–25] представлены методы оценки эффективности операции рассева, но они довольно сложны для применения в условиях производства. Наиболее простой и в то же время эффективной представляется оценка процента извлечения целевой фракции из массы исходного порошка:

$$\text{ПР}_{\text{изв.ц.фр}} = M_{\text{ц.фр}} \cdot (1 - D_{\text{закр}}) / (M_{\text{исх.пор}} \cdot D_{\text{ц.фр}}), \quad (2)$$

где $\text{ПР}_{\text{изв.ц.фр}}$ – процент извлечения целевой фракции из массы исходного порошка; $M_{\text{ц.фр}}$ – масса целевой фракции, полученная после рассева; $D_{\text{закр}}$ – доля закрупненных частиц в целевой фракции после рассева; $M_{\text{исх.пор}}$ – масса исходного порошка; $D_{\text{ц.фр}}$ – доля целевой фракции в исходном порошке.

Для определения гранулометрического состава используют либо метод определения размера частиц сухим просеиванием по ГОСТ 18318–94, либо метод лазерной дифракции по ГОСТ 8.777–2011.

Наибольшее применение при определении гранулометрического состава находит метод определения размера частиц сухим просеиванием из-за простоты и доступности. Однако следует учитывать, что ГОСТ 18318–94 ограничивает проведение измерений частиц размером до 45 мкм. Точные результаты при сухом просеивании можно получить при использовании контрольных сеток по ГОСТ 6613–86, однако в России сита данного класса не производят. Использование сит нормального класса точности или деформированных (растянутых) может приводить к погрешности измерения гранулометрического состава до 10% и более. На результатах также может сказаться наличие в массе порошка высокодисперсных (0,1–10 мкм) фракций, которые из-за сопротивления газовой среды и адгезии плохо подходят для ситового отсева.

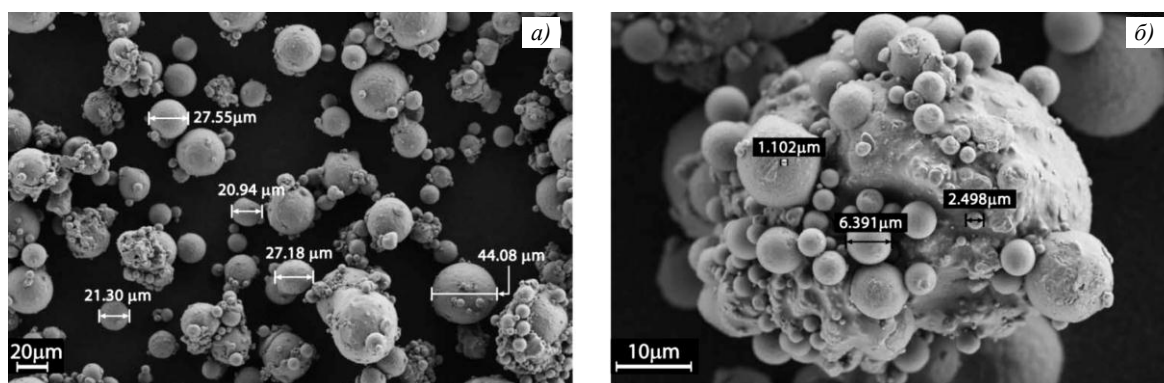


Рис. 4. Микроструктура (сканирующий электронный микроскоп FE-SEM) порошка алюминиевого сплава, полученного методом газовой атомизации [8]:

а – частицы порошка, полученные газовым распылением крупностью от 1 до 44 мкм;
б – агломерат частиц размером 65 мкм – крупная частица с налипшими более мелкими частицами

Применение метода лазерной дифракции является предпочтительным при оценке гранулометрического состава для фракций размером менее 40–63 мкм. Однако наличие в массе порошка высокодисперсных фракций, которые способны при анализе объединяться в агломераты, создавая кластеры размером от 60 до 80 мкм, и подсчитываться как единые крупные частицы (рис. 4), вносит погрешности и искажения в конечный результат [8]. В результате осуществлять гранулометрический анализ рекомендуется после отделения данных фракций с помощью аэродинамического сепаратора.

Заключения

1. Предварительной операцией после газовой атомизации перед ситовым рассевом является операция аэродинамической сепарации, с помощью которой осуществляется удаление высокодисперсных и мелких фракций, что позволяет улучшить технологические свойства и облегчить последующий ситовый рассев.

2. Наиболее предпочтительным при промышленном расसेве порошков, применяемых в аддитивном производстве и гранульной металлургии, является использование круглых просеивающих машин (виброгрохотов) с горизонтальным расположением сит, обеспечивающих наибольшую эффективность.

3. Создание сложных траекторий при расसेве на горизонтальных круглых ситах дает возможность увеличить процент извлечения целевой фракции, а также применять более компактные установки без потери производительности и эффективности.

4. Для получения целевых фракций гранул с высоким выходом годного, применяемых в аддитивном производстве и при производстве заготовок дисков ГТД методом гранульной металлургии, необходимо использование специального оборудования, способного обеспечить высокую производительность процесса и технологии.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. №7–8. С. 54–58.
2. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // Металлы Евразии. 2017. №1. С. 2–6.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Алишин М.И., Князев А.Е. Производство металлопорошковых композиций высокой чистоты титановых сплавов методом индукционной газовой атомизации для аддитивных технологий // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №11 (59). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-5-5.
5. Каблов Е.Н. Порошки избавляют от лишнего // Эксперт. 2014. №49 (926). С. 46–51.
6. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. №2 (11). С. 52–55.
7. Петров И.М. Основные тенденции российского рынка металлических порошков для аддитивных технологий // Аддитивные технологии. 2019. №1. С. 24–26.
8. Kudrolli A. Size separation in vibrated granular matter // Reports on Progress in Physics. 2004. Vol. 67. P. 209–247. DOI: 10.1088/0034-4885/67/3/R01.
9. Ходкин В.И. Исследование процессов и создание технологии импульсно-механической и вакуумно-термической обработки гранул жаропрочных никелевых сплавов при производстве заготовок для двигателестроения: дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВИАМ, 1982. 410 с.
10. Князев А.Е., Неруш С.В., Алишин М.И., Куко И.С. Исследования технологических свойств металлопорошковых композиций титановых сплавов BT6 и BT20, полученных методом индукционной плавки и газовой атомизации // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №11 (59). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-6-6.
11. Гарибов Г.С., Кошелев В.Я. Влияние плотности засыпки гранул жаропрочных никелевых сплавов на формоизменение капсул при горячем изостатическом прессовании // Технология легких сплавов. 2013. №1. С. 27–33.
12. Гиршов В.Л., Котов С.А., Цеменко В.Н. Современные технологии в порошковой металлургии: учеб. пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. С. 200–214.
13. Романов А.И. Исследование закономерностей процесса классификации по крупности мелкодисперсных гранул жаропрочных никелевых сплавов: дис. ... канд. техн. наук. М.: МАТИ, 2009. 141 с.
14. Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. М.: Металлургия, 1978. 376 с.
15. Кошелев В.Я., Кошелев В.И. Исследование процесса получения и физико-механической обработки порошков // Технология легких сплавов. 1995. №6. С. 50–53.
16. Романов А.И., Касаткин В.В. Влияние силы лобового сопротивления на движение мелкодисперсных гранул в газовой среде // Новые материалы и технологии в авиационной и ракетно-космической технике. Королев: Машприбор, 2005. С. 21–25.
17. Кошелев В.Я., Голубева Е.А., Дурманова Г.Я. Рассев гранул жаропрочных никелевых сплавов на виброситах // Металлургия гранул. М.: ВИАМ, 1993. Вып. 6. С. 239–246.
18. Назаров К.С., Фет Ш. Анализ современных конструктивных решений, повышающих эффективность виброклассификации трудногнотимых материалов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2009. Т. 16. №12. С. 383–393.

19. Kadel R. Wirtschaftliche Klassierung von siebschwierigem Gut mit ClipClean // Aufbereitungstechnik. 2003. No. 7. С. 11–16.
20. Meinel A. Zu den Grundlagen der Klassierung siebschwieriger Materialien // Aufbereitungstechnik. 1999. No. 7. С. 313–325.
21. Meinel A. Zur Fein-, Mittel- und Grobkornklassierung auf Wurfsiebmaschinen // Aufbereitungstechnik. 1998. No. 7. С. 317–326.
22. Ходкин В.И., Касаткин В.В., Петров С.Г. Метод оценки эффективности рассева гранул // Металлургия гранул. М.: ВИЛС, 1989. Вып. 5. С. 208–212.
23. Способ управления просеивающей машиной: пат. 2486968 Рос. Федерация; заявл. 13.02.12; опубл. 10.07.13.
24. Денисов Д.Г. Разделение полидисперсных материалов на грохотах // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. 2006. №4. С. 24–27.
25. Востриков А.В., Сухов Д.И. Производство гранул методом PREP для аддитивных технологий – текущий статус и перспективы развития // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №8 (44). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-3-3.

УДК 669.715

*И. Бенариев¹, В.А. Романенко¹, Ю.Ю. Клочкова¹, В.В. Овчинников², С.В. Сбитнева¹***ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНОГО СПЛАВА В-1341
СИСТЕМЫ Al–Mg–Si ДЛЯ ТРУБОПРОВОДОВ
ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-21-30

В работе решена задача разработки промышленной технологии изготовления холоднодеформированных тонкостенных труб из высокотехнологичного сплава В-1341 системы Al–Mg–Si, предназначенных для применения в гидравлических системах и системах кондиционирования воздуха авиационной техники. Приведены результаты исследования структуры и механических свойств труб, формирующихся в процессе их изготовления и термической обработки. Опробованы формообразование труб из сплава В-1341 и изготовление из них герметичных элементов конструкции трубопроводов, аналогичных трубопроводам серийных самолетов.

Ключевые слова: сплав В-1341, система Al–Mg–Si, кальций, холоднодеформированные тонкостенные трубы, термическая обработка, структура, механические свойства, формообразование, свариваемость.

*I. Benarieb¹, V.A. Romanenko¹, Yu.Yu. Klochkova¹, V.V. Ovchinnikov², S.V. Sbitneva¹***APPLICATION OF HIGH-TECH ALUMINUM ALLOY V-1341
OF Al–Mg–Si SYSTEM FOR PIPELINES
OF AIRCRAFT PRODUCTS**

In this paper a task in developing of industrial production of cold-worked thin-walled tubes from high-tech aluminum alloy V-1341 of Al–Mg–Si system was accomplished. Tubes are purposed for application in hydraulic and air conditioning systems of aircraft products. Results of investigation of the structure and mechanical properties of tubes during their technological process and heat treatment are presented. Forming of tubes was performed and construction elements of pipelines were produced, which are identical to pipelines of commercial airplanes.

Keywords: alloy V-1341, Al–Mg–Si system, calcium, cold-worked thin-walled tubes, heat treatment, microstructure, mechanical properties, forming, weldability.

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет» [Federal State Budgetary Institution of High Education «Moscow Polytechnic University»]; e-mail: mospolytech@mospolytech.ru

Введение

Одними из главных задач при проектировании авиационных конструкций являются повышение весовой эффективности, эксплуатационной надежности, снижение трудозатрат при их изготовлении, что можно обеспечить освоением и внедрением высокотехнологичных материалов нового поколения. От качества конструкционных материалов и технологии изготовления деталей из них в существенной мере зависит и конкурентоспособность авиационной техники [1–6].

Все современные самолеты оборудованы гидравлическими и пневматическими системами, предназначенными для выполнения таких функций, как управление летательным аппаратом в воздухе и на земле, при взлете и посадке, а также аварийное управление. Общая длина трубопроводов топливных, масляных, воздушных систем и других коммуникаций достигает нескольких километров. При этом в трубопроводы включены, кроме труб, элементы их соединений, агрегаты автоматики, насосы, емкости. В связи с этим для обеспечения качественного изготовления трубопровода и надежности его работы в системе необходимо рационально выбирать материал и технологию изготовления изделия [6–13].

В авиационной промышленности для этих целей широкое применение нашли деформируемые свариваемые алюминиевые сплавы, которые используют для получения различных деталей гидравлических систем с помощью холодного формообразования и сварки (трубопроводы, топливные баки, баллоны и т. д.). При этом материалом для этих изделий служат холоднодеформированные полуфабрикаты в виде листов и тонкостенных труб из сплавов системы Al–Mg (AMg2, AMg3, AMg6), малопрочного сплава АМц, а также сплавов Д16, Д19, Д20, имеющих низкие коррозионную стойкость и свариваемость [9–11, 14–16]. Сплавы группы АМг менее технологичны при холодной деформации ввиду быстрой наклепываемости и образования деформационных полос, что ограничивает их применение и ухудшает качество поверхности изделия. Кроме того, сплавы данной группы склонны к образованию пористости при сварке, а сварные соединения из них, работающие под давлением, могут не обеспечивать требуемой герметичности для соединяемых деталей малых толщин (<2 мм) [17–19].

В конструкциях зарубежных самолетов для трубопроводов наряду со сплавами систем Al–Mn (серия 3xxx), Al–Mg (серия 5xxx) используют сплавы системы Al–Mg–Si (серия 6xxx), которые при средней прочности обладают высокой технологичностью и хорошими показателями коррозионной стойкости [6, 13, 15, 19]. Однако при использовании сплавов системы Al–Mg–Si для изготовления сложных деталей трубопроводов следует учитывать их ограниченную технологическую пластичность при холодном формообразовании. Из практики известно [17], что холоднодеформированные полуфабрикаты из этих сплавов склонны к разнотекстурности с выраженной текстурой рекристаллизации, что резко снижает их способность к формообразованию, ухудшает внешний вид изделия после холодной деформации. Устранить указанные недостатки возможно путем формирования в полуфабрикатах регламентированной мелкозернистой структуры при первичной рекристаллизации. При этом размер зерна не должен превышать 50 мкм.

Согласно российским государственным стандартам, холоднодеформированные листы и трубы из отечественных сплавов системы Al–Mg–Si поставляют только из сплава марки АВ. При этом предел текучести полуфабрикатов не регламентируется, хотя является важной характеристикой для оценки как технологичности на стадии получения детали, так и ее работоспособности в конструкции. Не регламентируется также и размер зерна, определяющий технологичность при холодном формообразовании [20].

Развитие авиационной техники ставит задачу освоения производства холоднодеформированных тонкостенных труб, материал которых имел бы сочетание высоких показателей прочностных характеристик, технологичности и коррозионной стойкости по сравнению с трубами из традиционных сплавов.

Во ФГУП «ВИАМ» разработан высокотехнологичный коррозионностойкий сплав В-1341 (типа АВ) системы Al–Mg–Si, дополнительно легированный кальцием. При средней прочности он обладает высокими технологическими характеристиками в части формообразования деталей с малыми радиусами при гибке и листовой штамповке, а также хорошей свариваемостью, что способствует получению герметичных сварных соединений с использованием листов малых толщин по сравнению со сплавами

группы АМг. Это позволяет применять его в конструктивных элементах самолетов, где необходимо использование высоких степеней вытяжки, – сложных аэродинамических поверхностях, деталях трубопроводов топливных и гидравлических систем. Сплав В-1341 в качестве листов внедрен в конструкцию российского гражданского самолета Sukhoi Superjet 100 [4–6, 18, 20].

В данной работе решена задача по разработке промышленной технологии изготовления холоднодеформированных тонкостенных труб из сплава В-1341, которые могут использоваться в системах трубопроводов изделий перспективной авиационной техники.

Материал и методы

Исследования проведены на опытно-промышленных полых цилиндрических слитках из сплава В-1341 размерами $\varnothing 167 \times 60$ мм и $\varnothing 147 \times 60$ мм, изготовленных на ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод», и на опытно-промышленных холоднодеформированных трубах размерами $\varnothing 10 \times 1,0$; $\varnothing 25 \times 1,0$ и $\varnothing 50 \times 1,5$ мм производства ООО «Красноярский металлургический завод».

Химический состав сплава определен методом атомно-эмиссионного анализа и соответствует ОСТ1 90048–90.

При изготовлении холоднодеформированных труб (рис. 1) использовали следующие технологические схемы:

– для труб размером $\varnothing 10 \times 1,0$ мм: горячее прессование → отжиг → правка → холодная прокатка → промывка → отжиг → заковка → волочение → промывка → закалка → правка → искусственное старение;

– для труб размерами $\varnothing 25 \times 1,0$ и $\varnothing 50 \times 1,5$ мм: горячее прессование → отжиг → правка → холодная прокатка → промывка → закалка → правка → искусственное старение.



Рис. 1. Внешний вид холоднодеформированных тонкостенных труб из сплава В-1341

Микроструктуру полуфабрикатов исследовали методом оптической микроскопии с использованием микроскопа Neophot 30, оснащенного цифровой камерой фирмы Olympus; тонкую структуру труб – методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2100 с приставкой для усиления электронного изображения Erlangshen ES500W Gatan. Исследования механических, технологических, коррозионных характеристик проведены с использованием современного сертифицированного оборудования в соответствии с действующими стандартами и методиками Российской Федерации.

Результаты и обсуждение

Типичная микроструктура цилиндрических слитков в литом состоянии, изготовленных из сплава В-1341, представлена на рис. 2. Структура центральной зоны слитков – однородная, мелкозернистая, со средним размером зерна 115–160 мкм.

Наблюдается дендритное строение зерен, по границам дендритных ячеек расположены избыточные фазы и неравновесная эвтектика. Дефектов литейного происхождения в виде трещин, пористости или неметаллических включений не обнаружено.

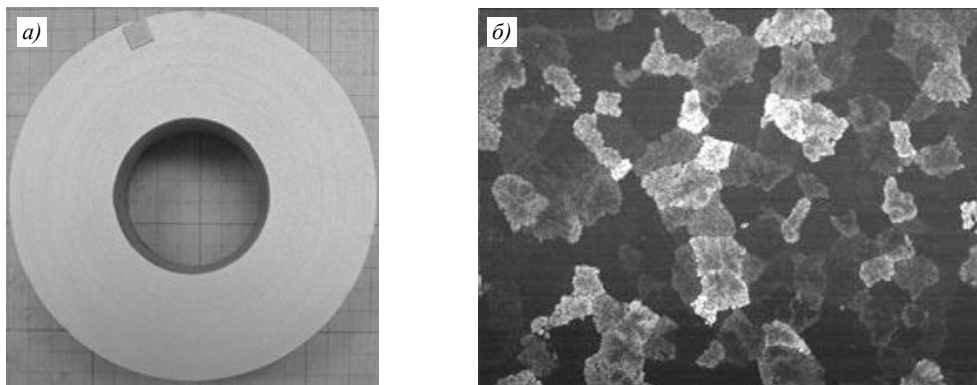


Рис. 2. Полый слиток из сплава В-1341 (а) и его микроструктура ($\times 50$) в литом состоянии (б)

После гомогенизации в результате растворения избыточных фаз и их коагуляции, а также вследствие выравнивания состава зерна дендритное строение зерен исчезло, а граница раздела между ними резко сократилась. В структуре обоих слитков наряду с мелкодисперсными точечными выделениями вторичных фаз, располагающимися по телу дендритных ячеек, присутствуют стержнеобразные выделения, появившиеся при замедленном охлаждении с температуры гомогенизации. Наблюдаются также интерметаллидные фазы и сложные равновесные эвтектики, которые в процессе гомогенизации не переходят в твердый раствор (рис. 3).

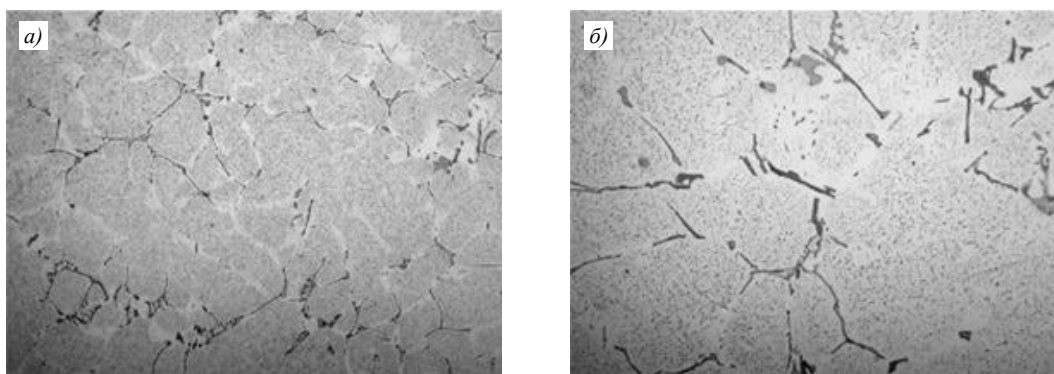


Рис. 3. Микроструктура (а – $\times 200$; б – $\times 500$) гомогенизированных слитков из сплава В-1341

Микроструктура горячепрессованных труб характеризуется четкой текстурой деформации, образовавшейся в результате действия однонаправленной пластической деформации поликристаллов. По наружной поверхности труб всех диаметров с выходного и утяжинного концов наблюдается крупнокристаллический ободок глубиной до 0,6 мм (рис. 4, а), который находится рядом с нерекристаллизованной сердцевиной. Крупнокристаллический ободок – распространенное явление в структуре горячепрессованных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов, обусловленное локальной первичной рекристаллизацией на их периферийных зонах. Ободок приводит к снижению прочности, ресурсных характеристик и коррозионной стойкости изделия, поэтому его наличие нежелательно [21]. Однако, как показали дальнейшие исследования, последующая холодная деформация позволяет устранить крупное зерно, образованное при горячей деформации.

Отжиг горячепрессованных труб привел к образованию крупнозернистой рекристаллизованной структуры по всей толщине (рис. 4, б) и обеспечил повышенную пластичность сплава ($\delta \geq 25\%$) для последующей холодной прокатки.

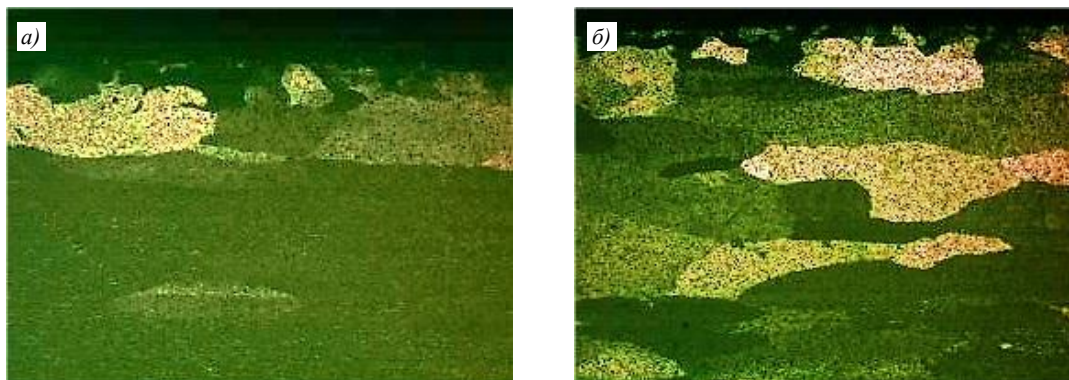


Рис. 4. Типичная микроструктура ($\times 50$) труб из сплава В-1341 в горячепрессованном (а) и отожженном (б) состояниях

Холодная прокатка позволила получить трубы требуемой геометрической формы, но, как показали результаты механических испытаний, значительно снизилась пластичность (рис. 5). Отжиг холоднокатаных труб перед волочением привел к образованию равномерной частично рекристаллизованной структуры по всему сечению с размером зерна до 50 мкм (рис. 6, а), обеспечив значительное повышение пластичности ($\delta \geq 24\%$).

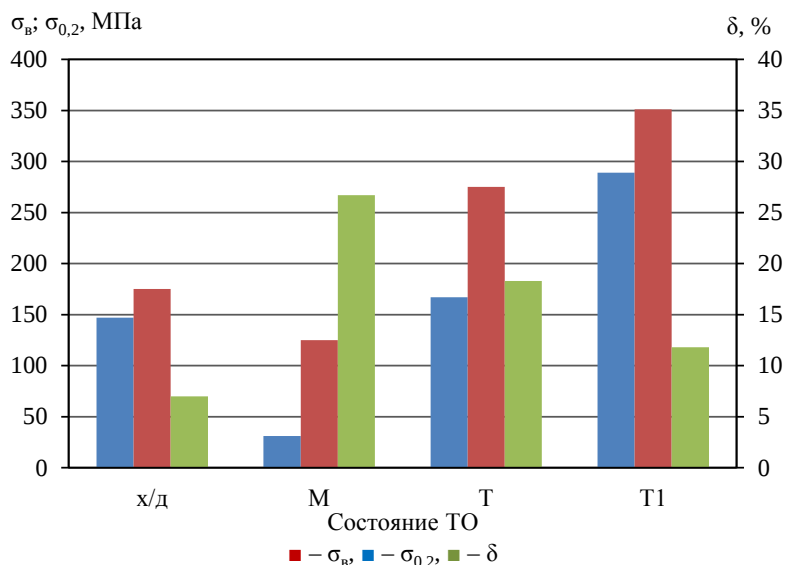


Рис. 5. Механические свойства холоднодеформированных труб из сплава В-1341 в зависимости от режимов термической обработки

Следует отметить, что при холодной прокатке и волочении труб проведение дополнительных промежуточных отжигов не требуется. Изготовление изделий из сплавов группы АМг, в отличие от изделий из сплава В-1341, – более энергоемкий процесс: они нагартовываются в процессе холодной деформации (х/д), происходит значительное падение пластичности, соответственно, возникает необходимость в промежуточных отжиге [16, 22].

Трубы имеют высокую пластичность в отожженном (М) и закаленном, естественно состаренном (Т) состояниях, а также повышенную прочность в состоянии после искусственного старения (Т1) (рис. 5). После упрочняющей термической обработки на трубах сформировалась мелкозернистая равномерная по сечению рекристаллизованная структура со средним размером зерна в поперечном сечении 20–40 мкм – в зависимости от размера трубы (рис. 6, б). Следует отметить, что получение такой структуры в сплаве В-1341, в отличие от сплава типа АВ, связано с добавкой кальция, снижающей склонность к собирательной рекристаллизации, в том числе за счет наличия дисперсных частиц интерметаллидной фазы типа $AlSiCa$, способствующих зарождению новых зерен [23].

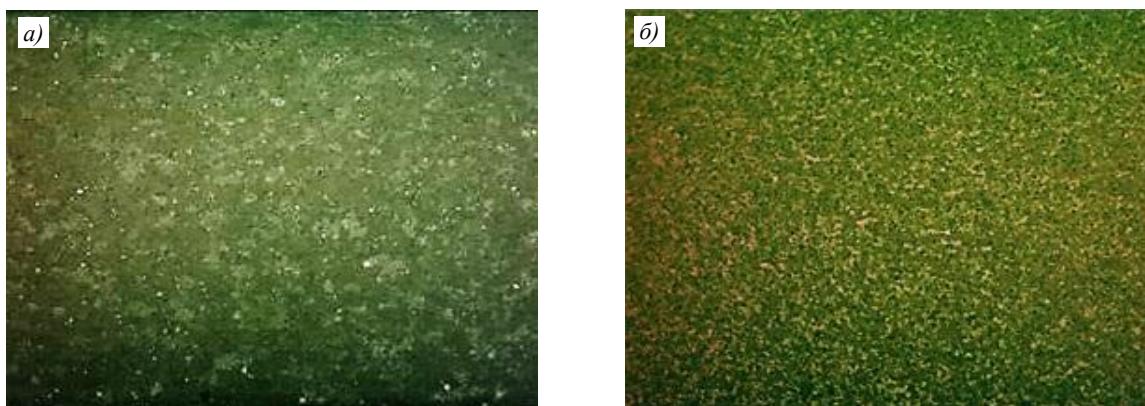


Рис. 6. Микроструктура ($\times 100$) трубы из сплава В-1341:

a – после холодной прокатки и отжига (перед волочением); *б* – после волочения и упрочняющей термообработки

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с применением темнопольных методик показали (рис. 7), что тонкая структура труб в состояниях Т и Т1 состоит из алюминиевого твердого раствора и включений дисперсоидов округлой формы (до 200 нм). Распад пересыщенного твердого раствора (ПТР) при естественном старении приводит к незначительным выделениям по границам зерен. При искусственном старении наблюдается значительный распад ПТР и образование упрочняющих частиц в виде мелкодисперсных выделений как по границе, так и по объему зерен. Вероятно, эти частицы относятся к метастабильным состояниям фазы β -типа (Mg_2Si), но с учетом повышенного содержания меди в исследуемом составе сплава присутствие метастабильных фаз Q-типа ($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$) также не исключено [24].

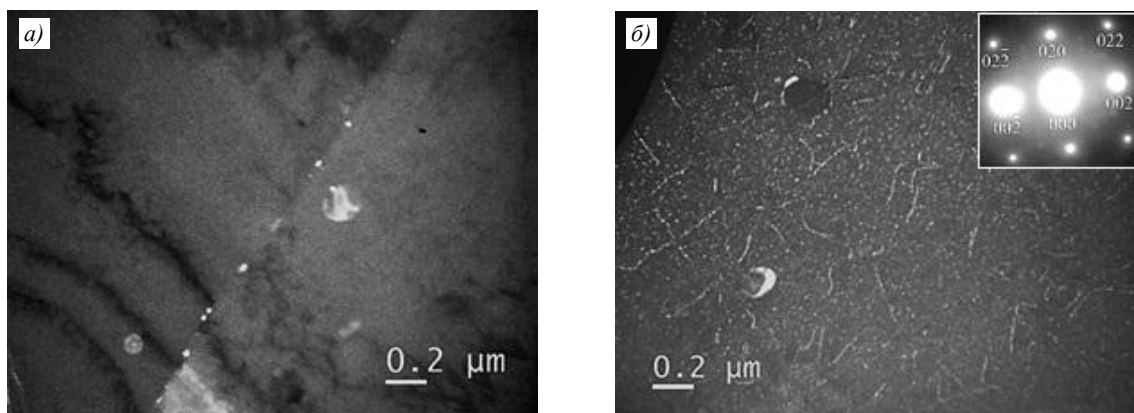


Рис. 7. Темнопольные изображения (ПЭМ) тонкой структуры холоднодеформированной трубы из сплава В-1341: *a* – состояние Т; *б* – состояние Т1

В результате проведенных исследований изготовлены опытно-промышленные холоднодеформированные тонкостенные трубы, разработана нормативная документация на их изготовление и поставку.

Механические свойства труб находятся на высоком уровне и превосходят аналогичные показатели применяемых в настоящее время отечественных и зарубежных алюминиевых сплавов (см. таблицу).

Механические свойства холоднодеформированных труб из сплава В-1341 в сравнении со сплавами-аналогами (минимальные значения)

Система легирования	Марка сплава	Состояние	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Al-Mg-Si	В-1341	Т1	355	310	13
	АВ		310	230	8
	6061	Т6*	310	270	10
	В-1341	Т	280	150	20
	АВ		210	—	14
Al-Mg	АМг6	М	315	145	15
	АМг3		185	70	15
	АМг2		155	60	10

*Закалка и искусственное старение.

Проведена оценка механических и коррозионных свойств труб применительно к условиям эксплуатации трубопроводов. Механические свойства сохраняются на высоком уровне в диапазоне температур от -70 до $+150$ °С, что свидетельствует о термической стабильности материала. Кроме того, трубы обладают хорошей коррозионной стойкостью (склонность к расслаивающей коррозии (РСК) – 2 балла, глубина межкристаллитной коррозии (МКК) $<0,18$ мм). При испытании на стойкость к коррозионному растрескиванию образцы простояли 45 сут без разрушения при напряжении 215 МПа. Механические свойства после натурных климатических испытаний в течение 6 мес в условиях промышленной зоны умеренного климата (Московский центр климатических испытаний) и теплого умеренного климата приморской зоны (Геленджикский центр климатических испытаний им. Г.В. Акимова) находятся на уровне исходных значений.

Важнейшим требованием к материалу при изготовлении трубопроводов является его технологичность при холодном формообразовании (гибке). Гибка труб – одна из основных операций технологического процесса изготовления трубопроводов. В процессе гибки под действием изгибающего момента на наружной части согнутого участка трубы возникают растягивающие напряжения, а на внутренней части – сжимающие. В результате стенки наружных участков трубы становятся тоньше, а стенки внутренних участков несколько утолщаются. Величина утонения зависит от радиуса изгиба и увеличивается с его уменьшением. Происходит также изменение формы поперечного сечения, в результате чего кольцевой профиль под действием растягивающих и сжимающих напряжений переходит в овальный. Кроме овальности, при гибке (особенно тонкостенных труб) на вогнутой части иногда возникают складки (гофры) как результат потери устойчивости под действием возникающих при изгибе сжимающих сил. Следует также учитывать, что при гибке труба пружинит вследствие упругости металла [7, 9, 10].

В связи с этим провели оценку технологичности труб при холодном формообразовании (гибка, развальцовка) в свежезакаленном и естественно состаренном состояниях. Трубы обладают высокой технологичностью при холодном формообразовании в первые 6 ч после закалки, что позволяет изготавливать сложные по конфигурации

элементы трубопроводов, при этом материал не нагартовывается. Однако при изготовлении деталей из сплавов группы АМг, как правило, необходимо проводить межоперационные отжиги из-за наклепа материала. После перезакалки формообразование (гибка) труб проходило без образования трещин и гофров.

В конструкциях трубопроводных систем имеются соединения разнородных материалов, выполненные с помощью сварки. Особенностью таких соединений является не только сочетание разных материалов, но и, как правило, их разнотолщинность. При производстве сварных трубопроводов фланцы и штуцеры изготавливают из сплавов системы Al–Mg, что вызывает необходимость сварки сплава В-1341, из которого изготовлен трубопровод, с фланцами из сплавов этой группы.

Проведена работа по оценке свариваемости элементов соединений трубопроводов (тройники, колена, обечайки), изготовленных из листов сплава В-1341, автоматической аргоно-дуговой (ААрДЭС) и контактной точечной (КТС) сваркой. Свойства сварных соединений находятся на высоком уровне: после ААрДЭС – $\sigma_{в.св}/\sigma_{в} \geq 0,8$; после КТС – $\tau_{ср} = 2500$ Н (листы толщиной 1,0 мм) и $\tau_{ср} = 3585$ Н (листы толщиной 1,5 мм). Оценена также свариваемость деталей из сплава В-1341 и сплавов магналиевой группы (АМг2, АМг4 и АМг6), в результате чего получены качественные сварные соединения.

Полученные детали (колена, тройники, обечайка) использовали для изготовления элементов конструкции трубопроводов, аналогичных элементам трубопроводов серийных самолетов (рис. 8).



Рис. 8. Элементы трубопроводов со сварными (а) и разъемными (б) соединениями листов и труб из высокотехнологичного сплава В-1341

Основными требованиями, предъявляемыми к трубопроводам гидрогазовых систем, являются обеспечение необходимых значений давления и расхода жидкостей (газов), проходящих через них, а также выполнение условия малых гидравлических потерь – герметичность всех стыков и соединений обеспечивает надежность и безопасность работы трубопроводных систем летательных аппаратов [8–13].

Для оценки герметичности провели сравнительные испытания на прочность (гидравлическим давлением) разъемных соединений и сварных участков труб путем их погружения в ванну с водой и подачи сжатого азота под давлением 3,5 ат (~0,35 МПа). Изготовленные трубопроводы обеспечивают достаточные прочность и герметичность при внутреннем рабочем давлении как по основному материалу, так и по сварному шву.

Заключения

Решена задача разработки промышленной технологии изготовления холоднодеформированных тонкостенных труб из высокотехнологичного сплава В-1341 системы Al–Mg–Si серии 6xxx, легированного кальцием, предназначенных для применения в гидравлических системах и системах кондиционирования воздуха авиационной техники.

Исследованы формирование структуры и механические свойства труб в процессе изготовления и термической обработки. Благодаря высокой технологичности сплава при холодной прокатке и волочении труб проведение дополнительных промежуточных отжигов не потребовалось.

После упрочняющей термической обработки на трубах сформировалась мелкозернистая рекристаллизованная структура со средним размером зерна 20–40 мкм. Трубы, изготовленные по разработанной технологии, имеют высокий уровень механических свойств ($\sigma_b=355$ МПа, $\sigma_{0,2}=310$ МПа, $\delta=13\%$) в сочетании с высокими коррозионной стойкостью и пластичностью при холодном формообразовании.

Трубы обладают высокой технологической пластичностью в первые 6 ч после закалки, что позволяет с помощью холодного формообразования изготавливать из них сложные по конфигурации элементы трубопроводов.

Проведена оценка свариваемости сплава автоматической аргоно-дуговой и контактной точечной сваркой при изготовлении элементов соединений трубопроводов. Установлены высокие прочность и герметичность разъемных соединений и сварных участков труб при внутреннем рабочем давлении как по основному материалу, так и по сварному шву.

Основными преимуществами сплава В-1341 для изготовления труб, по сравнению с применяющимися алюминиевыми сплавами (АМг2, АМг3, АМг6, Д16), являются их высокая технологичность и повышенная прочность в состоянии Т1. Трубы не нагартовываются по сравнению со сплавами группы АМг (что исключает применение промежуточного отжига) и, по сравнению со сплавом Д16, не происходит пружинения.

Применение высокотехнологичного свариваемого алюминиевого сплава В-1341 для изготовления трубопроводов в конструкциях современных изделий авиационной техники позволит обеспечить снижение трудоемкости при изготовлении деталей за счет повышенной технологичности сплава, повысить их эксплуатационные характеристики, а также обеспечить импортозамещение труб, изготовленных из зарубежного аналога – сплава 6061.

Библиографический список

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. Тенденции и ориентиры инновационного развития России // Сборник информационных материалов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
3. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. №1. С. 23–47.
4. 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.

5. Антипов В.В., Клочкова Ю.Ю., Романенко В.А. Современные алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 195–211. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-195-211.
6. Бенариев И., Бер Л.Б., Антипов К.В., Сбитнева С.В. Тенденции развития деформируемых сплавов системы Al–Mg–Si–(Cu). Часть 1 (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №3 (56). С. 14–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-14-22.
7. Колыхалов Д.Г., Марьин Б.Н., Сысоев О.Е. Конструктивно-технологический анализ жидкостно-газовых систем летательных аппаратов // *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета*. 2016. Т. 1. №3. С. 4–10.
8. Колыхалов Д.Г., Сысоев О.Е., Иванов И.Н. Оценка технологичности трубопроводных систем летательных аппаратов на ранних этапах проектирования // *Труды МАИ*. 2016. №90. С. 1–22.
9. Феоктистов С.И., Марьин Б.Н., Марьин С.Б., Колыхалов Д.Г. Теория и практика изготовления элементов трубопроводов летательных аппаратов: учеб. пособие. Комсомольск-на-Амуре: КнАГТУ, 2013. 88 с.
10. Максименков В.И., Федосеев В.И., Шевченко О.И. Исследование технологии изготовления трубопроводных систем среднемагистрального самолета // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2011. №11–12. С. 76–79.
11. Марьин Б.Н., Ким В.А., Сысоев О.Е. и др. Анализ дефектов эксплуатируемых гидрогазовых систем трубопроводов // *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета*. 2017. Т. 1. №1. С. 79–89.
12. Марьин Б.Н., Марьин С.Б., Шпорт Р.В. Производство монтажных заготовок для трубопроводов // *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета*. 2014. Т. 1. №3. С. 60–63.
13. Гуреева М.А., Грушко О.Е. Алюминиевые сплавы в сварных конструкциях современных транспортных средств // *Машиностроение и инженерное образование*. 2009. №3. С. 27–41.
14. Кузнецов Е.А., Сысоев О.Е., Колыхалов Д.Г. Прогнозирование предельных состояний трубопроводов высокого давления гидрогазовых систем на этапе ввода в эксплуатацию // *Труды МАИ*. 2016. №88. С. 1–17.
15. Алюминий. Металловедение, обработка и применение алюминиевых сплавов / под ред. А.Т. Туманова, Ф.И. Квасова, И.Н. Фридляндера. М.: Металлургия. 1972. С. 349.
16. Альтман М.Б., Арбузов Ю.П., Бабичев Б.И. и др. Алюминиевые сплавы. Применение алюминиевых сплавов: справочник. М.: Металлургия. 1985. С. 269–275.
17. Фридляндер И.Н., Грушко О.Е., Берсенев В.В., Шмелева Л.М., Иванова Л.А. Влияние типа структуры на свойства холоднокатаных листов из алюминиевых сплавов // *Технология легких сплавов*. 2002. №4. С. 47–52.
18. Клочков Г.Г., Грушко О.Е., Попов В.И., Овчинников В.В., Шамрай В.Ф. Структура, технологические свойства и свариваемость листов из сплава В-1341 системы Al–Mg–Si // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №1. С. 3–8.
19. Mouritz A.P. Aluminium alloys for aircraft structures // *Introduction to aerospace materials*. Woodhead Publishing Ltd, 2012. P. 188–216.
20. Клочков Г.Г., Овчинников В.В., Клочкова Ю.Ю., Романенко В.А. Структура и свойства листов из высокотехнологичного сплава В-1341 системы Al–Mg–Si // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2017. №12 (60). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-3-3.
21. Клочков Г.Г., Клочкова Ю.Ю., Романенко В.А. Влияние температуры деформации на структуру и свойства прессованных профилей сплава В-1341 системы Al–Mg–Si // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2016. №9 (45). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-9-1-1.
22. Арчакова З.Н., Балахонцев Г.А., Басова И.Г. и др. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов: справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1984. 408 с.
23. Гуреева М.А., Грушко О.Е. Влияние легирующих добавок кальция на структуру и фазовый состав слитков сплавов системы Al–Mg–Si // *Заготовительные производства в машиностроении*. 2014. №8. С. 36–40.
24. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Сбитнева С.В., Хохлатова Л.Б., Зайцев Д.В. Формирование метастабильных фаз при распаде твердого раствора в процессе искусственного старения Al-сплавов // *Технология легких сплавов*. 2016. №3. С. 7–17.

УДК 678.5

С.Н. Семенова¹, А.М. Чайкун¹**СИЛИКОНОВЫЕ РЕЗИНОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ
С ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТЬЮ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-31-37

Представлен обзор научно-технической литературы в области современных исследований силиконовых резиновых композиций с повышенной термостойкостью, в том числе обладающих огнестойкими свойствами. Показаны используемые в разработках полимерные основы и термостабилизирующие и огнезащитные добавки, а также способы изготовления резиновых смесей и резин. Отмечены особенности рецептуростроения материалов, обладающих комбинацией таких свойств, как термостойкость и стойкость к горению. Показана актуальность исследований для нужд авиационной техники.

Ключевые слова: каучук, резина, силиконовая композиция, резиновая смесь, вулканизация, термостойкость, огнестойкость.

S.N. Semenova¹, A.M. Chaykun¹**HIGHLY HEAT-RESISTANT
SILICONE RUBBER COMPOSITIONS (review)**

A review of the scientific technical literature in the field of modern research on silicone rubber compositions with high temperature resistance, including those with fire-resistant properties, is presented. The polymer bases and heat-stabilizing and flame-retardant additives used in the developments, as well as methods for preparing rubber mixes and rubbers are shown. Features of compounding materials with a combination of heat resistance and fire-resistance are noted. The relevance of research for the needs of aviation equipment is shown.

Keywords: rubber, silicone composition, rubber mix, vulcanization, heat resistance, flame retardancy.

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

Силоксановые каучуки превосходят другие эластомеры по термостойкости, однако традиционные рабочие температуры силиконовых резин (до 200 °С) не отвечают современным требованиям авиационной техники. Так, амортизационный материал авиационного двигателя должен выдерживать температуры, превышающие 300 °С, в течение длительного времени. Используемые в качестве прокладок асбест и политетрафторэтилен отличаются высокой термостойкостью, но из-за малой гибкости не обеспечивают удовлетворительного поглощения вибрации. Высокоэффективные уплотнительные материалы, применяемые в корпусе воздушного судна, должны обладать превосходными деформационными свойствами при экстремально высоких температурах в условиях воздействия давления, трения, высокочастотной вибрации и климатических факторов.

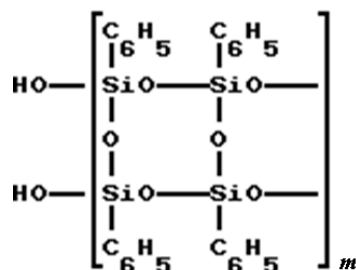
Исследования в области создания и технического освоения термостойких и огнестойких амортизационных, а также уплотнительных материалов представляют значительный интерес для аэрокосмической, автомобильной, морской, нефтегазовой и оборонной промышленности. Созданию материалов нового поколения посвящены инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» [1–8].

В обзоре представлены современные разработки силиконовых резиновых композиций с повышенной термостойкостью, в том числе высокоэластичных материалов, обладающих огнестойкими свойствами. Данная ретроспектива исследований призвана помочь в создании новых силиконовых резин с усовершенствованными эксплуатационными характеристиками.

Композиции, стойкие к экстремально высоким температурам

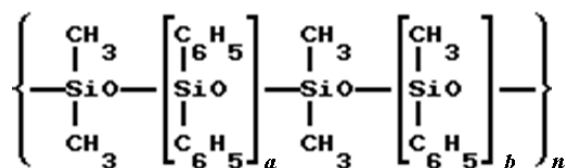
Известно [9], что наличие фенильных групп в составе полисилоксана улучшает термостойкость полученных на его основе резин. Авторы изобретения, представленного в работе [10], использовали добавки фенилвинилового каучука для получения термостойкой силиконовой композиции следующего состава, мас. ч.: 80 метилвинилсилоконового каучука с содержанием молярной доли этилена 0,09–1,0%; 20 фенилвинилового каучука с содержанием молярной доли фенила 30%; 39 белой сажи; 3,5 гидроксильного силиконового масла, которые смешивали при температуре до 170 °С в смесителе Banbury. В полученную маточную смесь вводили (на 100 частей смеси), мас. ч.: 5 термостабилизатора, состоящего из оксида церия, диоксида титана и оксида железа; 5 смеси для улучшения остаточной деформации сжатия, содержащей оксиды магния и кальция, а также винилсилоксан; 15 фенилсилоконового и 10 метилсилоконового масел. Вулканизацию проводили с 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексаном (1% (по массе)) при температуре 170 °С в течение 10 мин. Авторы работы [10] утверждают, что полученный материал обладает при сжатии отличными физико-механическими характеристиками до температуры 280 °С.

Во ФГУП «ВИАМ» разработана силиконовая резина, работоспособная в диапазоне температур от -60 до +500 °С [11]. Термостойкость материала обусловлена полимерной основой, представляющей собой силоксановый блоксополимер из жесткого фенилсесквиоксанового блока структуры.



где $m=2-3$,

и гибкого блока – диметилфенилсилоксанового олигомера структуры



где $n=20-30$, а молярная доля a, b составляет от 0 до 30% при мольном соотношении гибкого и жесткого блоков 1–2.

Резиновая смесь имела следующий состав, мас. ч.: 100 силоксанового блоксополимера, 27–32 минерального наполнителя (аэросила, технического углерода или их сочетания), 8–10 антиструктурирующей добавки (α,ω -диметилсилоксандиола), 1,5–2 вулканизующего агента (дифенилгуанидина). Смесь готовили на вальцах. Вулканизацию проводили в гидравлическом прессе при температуре 170 °С в течение 45 мин, а затем термостатировали в воздушной среде при температуре 300 °С в течение 40 ч. Уменьшение относительного удлинения при разрыве образцов резины после старения при температуре 450 °С в течение 5 ч не превышало 30%, при температуре 500 °С в течение 0,5 ч – не более 50%.

В работе [12] исследовано влияние наполнителя и вулканизующего агента на компрессионные и деформационные свойства силиконовых резин при повышенных температурах. Полимерной основой служили диметилсилоксановый и метилвинилсилоксановый каучуки. В качестве наполнителей исследовали осажденный кремнезем (белую сажу), пирогенный кремнезем (аэросил), диатомитовый кремнезем и кварцевый песок. Для сшивания использовали ди(2,4-дихлорбензоил)пероксид, дикумилпероксид, дибензоилпероксид и ди-трет-бутилпероксид. Установлено, что резины, содержащие осажденный кремнезем, обладали при сжатии хорошими упругопрочностными характеристиками при температурах <204 °С (<400 °F), однако при более высоких температурах отмечали высокую скорость деградации материала. Образцы резины с пирогенным кремнеземом несколько превосходили остальные по физическим и деформационным свойствам при температурах >204 °С (>400 °F). Природные кремнеземы в сочетании с более усиливающими наполнителями демонстрировали превосходные свойства при низких и умеренно высоких температурах. Ни один из исследованных сшивающих агентов не проявлял явных преимуществ по термостойкости резины. В целом максимальный температурный предел использования образцов резины для уплотнений составлял 260 °С (500 °F).

Для повышения термостойкости силиконовых резиновых композиций широко используют оксиды металлов, такие как оксиды железа, титана, церия, иттрия [13–16].

Специалисты Пекинского института авиационных материалов исследовали влияние добавок оксидов металлов Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, SnO_2 , CeO_2 на термическую стабильность силиконовых резин на основе метилвинилсилоконового, метилфенилвинилсилоконового и фторпропилсилоконового каучуков [17]. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установили, что в процессе термического старения резин происходит восстановление металлов, например переход SnO_2 в SnO . Наноразмерный оксид олова использовали для создания уплотнительных силиконовых деталей, работоспособных до температуры 300 °С [18]. В состав резиновой смеси входили, мас. ч.: 100 метилвинилсилоконового каучука; 10–20 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексана; 20–50 аэросила; 1–5 метилэтилсилоконового масла; 1–5 гидроксисилоконового масла и 1–10 наноразмерного оксида олова. Добавление силиконовых масел повышало сопротивление раздиру резины. Смесь готовили на вальцах.

В работе [19] в качестве термостабилизирующих добавок использовали оксид церия и полиимид. Формула резиновой смеси включала следующие компоненты, % (по массе): 39,9 метилвинилового каучука; 1,6 гидроксисилоконового масла; 0,4 диметилсилоконового масла; 0,4 силанового связующего агента WD-27 (винилтриметоксиэтилсилана); 1,6 дикумилпероксида; 0,3 стеарата цинка; 4 порошка кремнезема; 4 диатомита; 4 оксида церия; 4 полиимида; 19,9 белой сажи; 19,9 термического кремнезема. Смесь готовили в смесителе Banbury. Установлено, что образцы резины не разрушались в течение более чем 12 мин при экспозиции на дистанции 4 мм от теплового

источника с температурой 550 °С, что отвечало установленным требованиям для деталей автомобильной техники. Отмечается, что материал работоспособен при температурах 300 °С и более, срок службы составляет более 5 лет.

Известно применение азосоединений в дополнение к оксидам металлов для повышения термостойкости силиконовых материалов [20].

Компания Wacker Asahikasei Silicone Co Ltd разработала новую термостойкую композицию силиконового каучука, которая сохраняет механические характеристики и отличную стойкость к деформации при сжатии при длительном воздействии температуры 250 °С и более [21]. В состав смеси входили следующие компоненты, мас. ч.: 100 метилвинилсиликонового каучука, преимущественно с содержанием молярной доли метильной группы не менее 70% (возможно наличие фенильной, 3,3,3-трифторпропильной и некоторых других групп); 2–50 кремниевого наполнителя; 0,4–2 органического пероксида; 0,01–1 соединения изоиндолинона (например, желтого пигмента CI); 0,2–5 термостабилизирующей добавки оксида железа. Рекомендовано использовать оксид железа, содержащий форму $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в качестве основного компонента. Авторы работы [21] утверждают, что сочетание каталитического количества соединения на основе изоиндолинона и оксида железа значительно повышает термостойкость резины. Композиция может содержать силиконовое масло, технический углерод, огнезащитные и другие добавки в количествах, не снижающих эффект изобретения. Материал рекомендован для изготовления высокотемпературных изолирующих проводов, термостойких уплотнительных колец, автомобильных прокладок, например для головки блока цилиндров, и др.

Самозатухающие резины повышенной термостойкости

Сочетание термостойких и огнестойких свойств в одном материале является актуальной научно-технической задачей рецептуростроения резины.

Авторы изобретения [22] предложили силиконовую резину, способную выдерживать температуру 300 °С, с высокой стойкостью к горению. В состав резиновой смеси входили, мас. ч.: 90–100 метилвинилсиликонового каучука с содержанием молярной доли этилена 0,1–0,3%; 35–55 белой сажи; 20–30 диатомита; 30–60 гидроксида алюминия; 8–12 оксида железа красного; 1–5 гексаметилдисилазана; 0,00001–10 платинового соединения, дозированного по платине, и 3–10 серного вулканизирующего агента. Соединение платины выступало эффективным огнезащитным средством, которое выбирали из диоксида, хлорида, гидроксида и сульфида платины; содержание платины составляло от 1 до 1000 ppm. Отмечается, что с увеличением количества платины огнестойкие свойства материала возрастают, при этом влияния на прочность при растяжении резины не наблюдалось. Изменение прочности при растяжении и удлинения при разрыве образцов резины после их выдержки при температуре 300 °С в течение 26 ч не превышало 10%.

Компания Wacker использовала соли жирных переходных металлов, такие как октоат железа и силаноляты переходных металлов (силаноляты железа и церия (IV)), в качестве термостабилизаторов [23]. Для огнезащитного эффекта добавляли соединения родия, преимущественно $[\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_2$, $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$, $\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_4$, $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})_2$. Отмечается, что, кроме соединений родия, можно использовать соединения иридия или их смесь.

Использование синергистов в огнезащитной добавке позволяет значительно повысить стойкость материала к горению. Так, авторы работы [24] утверждают, что добавление хлорбензойной кислоты к платиновому соединению в составе силиконовой композиции позволяет перейти от класса горючести материала V-0 к классу V-1 (по стандарту UL94V).

В работе [25] предложена новая термостойкая самозатухающая силиконовая резина, имеющая следующий состав, мас. ч.: 100 метилвинилсиликонового каучука, 2–10 гидроксильного силиконового масла, 2–10 термостабилизатора, 10–40 белой сажи, 1–2 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексана, 10–50 фосфата меламина, 1–2 оксида лантана, 2–5 силанового сшивающего агента и 0,1–0,5 антиадгезива. Молекулярная масса метилвинилового силиконового каучука составляла от 600000 до 700000, содержание молярной доли винила 0,1–0,2%. Размер частиц белой сажи, обработанной силаном, составлял от 10 до 50 нм. В формуле основным антипиреном являлся фосфат меламина, оксид лантана служил огнезащитным синергистом. В качестве термостабилизаторов использовали оксид церия или оксид железа.

Способ изготовления включал следующие этапы:

- смешение силиконового каучука, белой сажи, гидроксильного силиконового масла, термостабилизатора и антиадгезива в смесителе без нагрева до получения формовочного материала;
- нагрев и перемешивание полученной смеси до температуры 160 °С, а затем выдержка при температуре 140 °С при перемешивании в течение 0,5–1 ч;
- вакуумирование и перемешивание в течение 0,5–1 ч при сохранении тепла;
- добавление антипиренов и силанового сшивающего агента, а затем перемешивание при температуре 140 °С в течение 0,5–1 ч;
- добавление вулканизующего агента на вальцах.

Вулканизацию проводили в вулканизационном прессе в течение 5 мин при температуре 175 °С. Образцы резины имели следующие значения свойств: прочность при растяжении >6,0 МПа, относительное удлинение при разрыве >500%, твердость по Шору А 45 усл. ед., изменение относительного удлинения при разрыве после выдержки при температуре 300 °С в течение 24 ч – от -25 до -30%, плотность – не более 1,25 г/см³. Образцы выдерживали испытания на горение в вертикальной плоскости (по стандарту UL94-V0), имели кислородный индекс >28, т. е. разработанная резина относится к самозатухающим трудногорючим материалам.

Компания Mitsubishi Cable Industries Ltd разработала амортизационный материал для использования в высокотемпературной среде, например вокруг авиационного двигателя. Резиновая смесь имела следующий состав, мас. ч.: 100 силиконового каучука, не содержащего фенильную группу (например, резины марок TSE2527U, TSE2523U производства компании Toshiba Silicone Co Ltd); 0,4–0,8 вулканизующего агента (2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексана); 4–14 термостабилизатора (оксида железа); 0,6–3 технического углерода и 0,05–0,4 антипирена (соединения платины) [26]. В качестве антипирена рекомендуются хлорид магния, карбонат цинка, гидроксид алюминия и фосфорорганические соединения, однако предпочтение отдавалось соединениям платины. В работе использовали хлорплатиновую кислоту, платиновые олефиновый и винилсилоксановый комплексы, а также платиновый углерод. Авторы работы [26] отмечают, что совместное использование термостабилизирующих и огнезащитных добавок приводит к взаимному подавлению их действия, в то же время технический углерод является необходимым компонентом для повышения термостойкости и огнестойкости готовой резины. Использование других добавок, например кремниевых наполнителей, пигментов, антиоксидантов и т. д., возможно в количествах, которые не снижают температурные свойства материала. Вулканизацию проводили в прессе в два этапа: при температуре 140–230 °С и давлении 10–20 МПа) в течение 1–30 мин, а затем при температуре 190–230 °С в течение 1–8 ч. Относительное удлинение при разрыве образцов резины составляло >300%, изменение удлинения после выдержки при температуре 315 °С в течение 168 ч не превышало 45%, при испытании на горение в вертикальной плоскости самозатухание происходило в течение 12 с. Поскольку

традиционно считается, что композиции из силиконового каучука с фенильными группами более термостойкие, изготовили образцы резины на основе марок TSE2323-5U, TSE2323-6U и TSE2323-7U, содержащие фенильную группу, однако преимущества таких резин не выявлены.

Заключения

Термостойкие свойства силиконовых композиций могут быть улучшены за счет полимерной основы и термостабилизирующих добавок. Наличие фенильных групп в структуре каучука повышает стойкость к термоокислению полученных на его основе резин. Уникальными свойствами по термостойкости обладает силоксановый блоксополимер диметилфенилсилоксана и фенилсесквиоксана – композиции на его основе работоспособны при температуре до 500 °С.

Термостабилизирующими добавками традиционно являются оксиды металлов. В современных разработках предпочтение отдается оксиду железа в форме α -Fe₂O₃ и оксиду церия. Для усиления термостойкости материала используют комбинации оксидов металла с другими добавками, например полиимидом или соединениями на основе изоиндолинона.

На термостойкие свойства силиконовой резины могут оказывать влияние наполнители. Установлено, что по физическим и деформационным свойствам готовой резины при высоких температурах аэросил несколько превосходит белую сажу и природный кремнезем. Отмечается, что технический углерод улучшает термостойкость и огнестойкость резины.

Для получения одновременно термостойких и огнестойких силиконовых композиций используют комбинации термостабилизаторов и антипиренов. В современных разработках в качестве огнезащитных добавок преимущественно применяют платиновые соединения, а также антипирены, усиленные синергистом, например фосфат меламин с оксидом лантана.

Отмечается, что совместное использование термостабилизирующих и огнезащитных агентов приводит к взаимному подавлению их действия, поэтому внимание уделяется химической природе добавок и их дозировке в смеси.

Среди современных разработок в области создания термостойких и/или огнестойких силиконовых резин большинство изобретений сделано специалистами из Китая и Японии. В настоящее время азиатский регион является лидером по потреблению силиконового каучука (~70% от мирового потребления). Особенную активность в публикациях по данной теме также проявляет компания Wacker – крупнейший производитель силиконовых каучуков.

Библиографический список

1. Алифанов Е.В., Наумов И.С., Елисеев О.А. Эластомерные материалы повышенной термостойкости (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №2 (50). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-6-6.
2. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Брык Я.А. Разработка рецептуры резины экстремально высокой термостойкости с температурным интервалом эксплуатации от -60 до +500 °С // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №1 (73). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-21-30.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технология. 2016. №2 (14). С. 16–21.
5. 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.
6. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
7. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
8. Наумов И.С., Петрова А.П., Барботько С.Л., Ваниев М.А., Демидов Д.В. Цветные и черные уплотнительные резины пониженной горючести на основе силиконовых каучуков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. №5. С. 24–31.
9. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Большой справочник резинщика. М.: Техинформ 2012. 744 с.
10. High temperature mixing silicone rubber as well as preparation method and application thereof: pat. CN104761911B; filed 03.04.15; publ. 22.02.17.
11. Термостойкая композиция на основе силиконового блоксополимера: пат. 2196154C2 Рос. Федерация; заявл. 26.12.00; опублик. 20.01.03.
12. Todd H.E., Miazga J.F. Properties of Silicone Rubber for High-Temperature Static Seals // SAE Transactions. 1960. Vol. 68. P. 224–231.
13. Heat resistant silicone rubber composition: pat. US9803062B2; filed 23.05.14; publ. 31.10.17.
14. High-temperature resistant silicon rubber and preparation method thereof: pat. CN102061093A; filed 18.11.10; publ. 18.05.11.
15. Mixed rubber for high-temperature-resistant silicon rubber die: pat. CN102796290A; filed 31.08.12; publ. 28.11.12.
16. A kind of low cost high-temperature resisting methyl vinyl silicone rubber: pat. CN108102385A; filed 25.11.17; publ. 01.06.18.
17. Su Z.-T., Wang J.-H. Properties of silicone rubber at high or low temperature. 2006. URL: https://www.researchgate.net/publication/296737966_Properties_of_silicone_rubber_at_high_or_low_temperature (дата обращения: 30.08.2020).
18. High-temperature-resistant silicon rubber additive and method: pat. CN102643550A; filed 28.04.12; publ. 22.08.12.
19. High-temperature resisting methyl vinyl silicone rubber: pat. CN101735620B; filed 27.12.09; publ. 03.08.11.
20. Heat-resistant silicone rubber composition and its molded product: pat. JP2001348481A; filed 09.06.00; publ. 18.12.01.
21. Heat-resistant silicone rubber composition and molded article obtained by curing the composition: pat. JP2002220532A; filed 25.01.01; publ. 09.08.02.
22. High-temperature-resisting silicon rubber and preparation method thereof: pat. CN104725862A; filed 17.12.14; publ. 24.06.15.
23. Flame-retardant silicone rubber: pat. JP2006176778A; filed 21.12.05; publ. 06.07.06.
24. Flame-retardant silicone rubber composition and flame-retardant silicone rubber molding using the same: pat. JPH09188815A; filed 05.01.96; publ. 03.02.04.
25. Novel high-temperature-resistant silicon rubber and preparation method thereof: pat. CN111040454A; filed 30.12.19; publ. 21.04.20.
26. Highly heat-resistant silicone rubber composition: pat. JP2006182902A; filed 27.12.04; publ. 13.07.06.

УДК 678.067.5:614.814.41

Е.М. Шульдешов¹, И.А. Назаров¹, М.С. Иванов¹, И.Н. Донских¹

ДЕКОРАТИВНО-ОТДЕЛОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СТЕНОВЫХ ПАНЕЛЕЙ ПАССАЖИРСКОГО САЛОНА И КАБИНЫ ЭКИПАЖА ВОЗДУШНЫХ СУДОВ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-38-47

Рассматриваются вопросы развития декоративно-отделочных материалов для стеновых панелей пассажирского салона и кабины экипажа воздушных судов в Российской Федерации и за рубежом. Описаны состав и структура таких материалов, приведены примеры реализации их различных вариантов. Представлены основные способы изготовления материалов, а также требования к ним, выполнение которых необходимо для допуска к применению в авиационной технике, и требования, обеспечивающие конкурентное преимущество материалов по сравнению с аналогами. Оценены основные направления развития декоративно-отделочных материалов.

Ключевые слова: декоративные пленки, декоративные тканепленочные материалы, пожаробезопасность, поверхностная плотность, многослойный материал, способ изготовления.

Е.М. Shuldeshov¹, I.A. Nazarov¹, M. S. Ivanov¹, I.N. Donskih¹

DECORATIVELY FINISHING MATERIALS FOR WALL PANELS OF PASSENGER CAB AND THE CREW COCKPIT OF AIR VEHICLES (review)

Questions of development of decorative and finishing materials for wall panels of passenger cab and the crew cockpit of air vehicles in the Russian Federation and abroad are considered. The structure and structure of such materials are described, examples of implementation of their different options are given. The main ways of manufacturing of materials, and also requirements to them which performance is necessary for the admission to application in aviation engineering, and the requirements providing competitive advantage of materials in comparison with analogs are provided. The main directions of development of decorative and finishing materials are evaluated.

Keywords: decorative films, decorative laminate materials, fire safety, surface density, multi-layer material, way of manufacturing.

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

Введение

В настоящее время высокий уровень конкуренции в авиастроении приводит к необходимости повышения эксплуатационных характеристик изделий, что, как правило, неразрывно связано с созданием новых материалов, позволяющих реализовывать заложенный конструкторами потенциал. В связи с этим разработка новых материалов [1], а также оценка их свойств как в исходном состоянии [2], так и после воздействия эксплуатационных факторов [3, 4] являются важнейшей задачей.

Декоративно-отделочные материалы применяются в интерьере салона и кабины экипажа воздушных судов с целью увеличения долговечности, износостойкости и ремонтпригодности панелей интерьера и иных покрываемых поверхностей. Придание им декоративного вида повышает комфорт пассажиров, что в ряде случаев сопряжено также с требованиями авиакомпаний, касающимися цветовой гаммы. Кроме того, разрабатываемые материалы должны отвечать международным требованиям по пожаробезопасности (по горючести, тепловыделению, дымообразованию).

Для декорирования поверхности тройной кривизны используют ламинированные пленки и краски, для поверхностей с двойной кривизной применяют также декоративные тканепленочные материалы. Помимо этого, для декорирования салона самолета используют листовые материалы на основе негорючего поликарбоната без дополнительного декоративного слоя, например Lexan F6000 (фирма Sabic) [5].

В нашей стране для декорирования деталей интерьера пассажирских самолетов широко применялась поливинилхлоридная пленка ПДОАЗм-23, однако в связи с ужесточением международных авиационных правил по пожаробезопасности (по горючести, дымообразованию и тепловыделению) в середине 1980-х гг. ее применение оказалось невозможно и привело к прекращению выпуска [6].

Поскольку в настоящее время отсутствует номенклатура серийно выпускаемых декоративных пленок отечественного производства, удовлетворяющих требованиям АП-25 по пожаробезопасности, для декорирования стеновых и потолочных панелей интерьера на российских пассажирских самолетах (например, SSJ-100) применяют пленки фирмы Schneller (США), которые соответствуют американским и европейским требованиям летной годности FAR-25 и CS-25.

При этом санкционная политика ряда стран-производителей декоративно-отделочных материалов заставляет отечественные предприятия авиационной отрасли активно искать замену импортным материалам. Например, в случае поставок самолетов семейства SSJ в Иран, который находится под действием санкций США, снабжение пленками фирмы Schneller, а также другими материалами, узлами и компонентами может быть приостановлено, что негативно скажется на возможности производства воздушных судов. В связи с этим правительством РФ поставлена задача по разработке модификации самолета SSJ-100 с максимальным применением отечественных материалов, узлов и компонентов – SSJ-New. В рамках данного проекта планируется провести широкое импортозамещение и довести долю отечественных компонентов до 50–60%. Таким образом, разработка отечественных декоративных материалов является актуальной задачей.

Цели данной работы – оценка достигнутого уровня развития декоративно-отделочных материалов в нашей стране и за рубежом, а также определение основных тенденций развития таких материалов. Рассматриваются декоративно-отделочные пленки и декоративные тканепленочные материалы, применяемые для изготовления стеновых и потолочных панелей, однако не затрагиваются вопросы разработки и применения лакокрасочных материалов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 17.6. «Тканепленочные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и способы их изготовления

В мировой практике используются преимущественно пленочные декоративно-отделочные материалы с многослойной структурой [7–10]. Основным принципом разделения слоев является их функциональное назначение:

– основной (базовый) слой является подложкой для формирования материала, обеспечивает прочностные характеристики и подбирается с учетом заданных свойств (кривизны, типа и назначения поверхности, адгезионных параметров и т. д.). В качестве слоя могут быть использованы:

– текстильные материалы (в результате будет получен тканепленочный материал), в качестве которых выступают технические ткани [6, 11], нетканые полотна [12], мембраны различной природы [13];

– пленки любой природы (например, на основе поливинилхлорида (ПВХ) [14], синтетического полимера АБС [8], полиолефинов [15] и др.);

– жесткие основы, в качестве которых выступают как металлические [16], так и неметаллические материалы [17–20];

– декоративный слой используется для придания рисунка и/или тиснения материала, обеспечивает его эстетические качества, а в ряде случаев является основой материала. Большой популярностью пользуются слои на основе ПВХ [21];

– защитный слой используется для обеспечения основных эксплуатационных характеристик материала, таких как пожаробезопасность, стойкость к физическим и климатическим воздействиям и др. Обязательным требованием является прозрачность для сохранения эстетических свойств декоративного слоя. В «наземных» отраслях экономики (автомобилестроении, строительной отрасли и т. д.) применяются варианты с использованием защитных слоев на основе полиэфирных [22], меламиновых [23], полиэтилентерефталатных [24], полиуретановых [25], акриловых [26–28], полиуретанакрилатных [29] и других полимеров. Поскольку к декоративно-отделочным материалам авиационного назначения предъявляются повышенные требования по пожаробезопасности, при изготовлении защитного слоя используют составы на основе фторполимеров [30–32];

– дополнительные (клеевой, адгезионный и др.) слои [33] применяются с целью обеспечения взаимосвязи слоев в материале (в случае необходимости) либо при изготовлении деталей. В части повышения адгезии слоев выделяют два направления – за счет применения специальных составов [34, 35] и за счет механической обработки поверхности [36].

Наибольшее количество работ посвящено разработке декоративно-отделочных пленок, которые в настоящее время получили достаточно широкое распространение в изделиях авиационной техники, по сравнению с защитно-декоративными тканепленочными материалами. Декоративные тканепленочные материалы, как правило, имеют прочностные свойства, превосходящие свойства декоративных пленок на один-два порядка, однако при этом могут иметь меньшую плотность. Например, поверхностная плотность материала «Полиплекс» [6] составляет 220 г/м², а пленки Aerfilm (фирма Schneller) 290 г/м². Главным недостатком декоративных тканепленочных материалов с тканевой основой можно считать невозможность изготовления деталей тройной кривизны, что значительно снижает область их применения.

К декоративно-отделочным материалам интерьера воздушных судов предъявляются повышенные требования по горючести, дымообразованию и тепловыделению (в соответствии с АП-25, FAR-25 и др.) как в исходном состоянии [37, 38], так и после воздействия эксплуатационных факторов [39]. В результате данному вопросу уделяется большое внимание.

Работы, проводимые в настоящее время, посвящены улучшению свойств и материала, и его отдельных слоев. Так, например, в патенте [40] представлена композиция, состоящая из эмульсионного поливинилхлорида, пластификатора, в качестве которого выступает диоктилфталат, стабилизатора, в роли которого используется стеарат

кадия и бария, антипирена, в качестве которого применяют фосфорорганический полимер, получаемый при взаимодействии в запаянной ампуле 4-винилбензилхлорида с бис(2-фенилэтил)фосфином (в соотношении 1:1) при температуре 65–70 °С в атмосфере аргона в течение 30 мин с последующим выделением полимера и последовательным промыванием органическими растворителями. Фосфорорганический полимер получают с высоким выходом – до 86%. Полимер имеет температуру плавления 312 °С и не растворим в воде и органических растворителях, так как обладает сшитой структурой. Технический результат, получаемый при реализации данной технологии, заключается в снижении горючести, дымообразующей способности и воспламеняемости пластифицированного поливинилхлорида при низком содержании фосфорорганического антипирена.

Снижение горючести, дымообразования и тепловыделения материалов может достигаться за счет применения с внешних сторон слоев с пониженной горючестью. В работе [41] описан декоративный ламинат, содержащий по меньшей мере три таких слоя: поверхностный слой, слой подложки и декоративный слой, расположенный между поверхностным и слоем подложки. Поверхностный слой или слой подложки (либо оба) изготовлены из огнезащитных термопластичных материалов.

В качестве защитного слоя большую популярность имеют составы, содержащие фторполимеры. Например, в работе [20] описано создание слоистого декоративного материала с пониженными горючестью и дымообразованием, состоящего из следующих слоев:

- основной слой, изготовленный из конструкционного термопласта с пониженной горючестью (самозатухающий поликарбонат, полисульфон и др.);
- слой из термореактивной смолы, усиленной волокном;
- склеивающий слой из термопластичной смолы с температурой плавления, которая меньше температуры плавления основной термопластичной смолы;
- промежуточный слой из волокнистого материала, в качестве которого используются ткани, маты, ленты, трикотажные полотна, бумага из стеклянных, органических или минеральных волокон;
- декоративный слой, выполненный из материалов на основе стеклянных или органических волокон, состоящий из двух прослоек, пропитанных термопластичной смолой склеивающего слоя и смолой защитного слоя соответственно;
- защитный слой, в качестве которого применяют прозрачные водостойкие термопласты с пониженными горючестью и дымообразованием (например, поливинилиденфторид) и другие плавкие фторопласты.

В работе [42] материал состоит из декоративного базового слоя (ПВХ), акрилового клеевого слоя и прозрачного слоя. Базовый слой может содержать до 50% (по массе) неорганического негорючего наполнителя. Прозрачный слой состоит из фторполимеров (поливинилиденфторида и поливинилфторида). Материал имеет пониженное тепловыделение и воспламеняемость по сравнению с имеющимися в настоящее время аналогами.

Декоративный материал, представленный в работе [43], состоит из прозрачного защитного слоя, выполненного из полимера, содержащего фтор, декоративного слоя и подложки. Между защитным слоем и подложкой при необходимости может быть добавлен слой с тиснением. Слой с тиснением или подложка (либо оба) могут содержать один или несколько галогенсодержащих веществ, повышающих огнестойкость материала. Декоративный материал устойчив к длительному возгоранию (категория М1 в соответствии с французским стандартом Epiradateur NFP 92-501 [44]). Значение индекса дыма – не более 80, класс – не хуже F3 (по французскому стандарту NF F-16-101 [45])

на основе тестов NF X 70-100 и NF X 10-702). Устойчивость к граффити – в диапазоне G0–G1 (в соответствии с французским стандартом NF F-31-112 [46]).

Вопросы снижения пожарной опасности рассматриваются как при разработке материалов [47], так и при изготовлении конструкций. Например, в работе [48] описана конструкция поддона, представляющего собой единую систему из материалов, подобранных таким образом, чтобы обеспечить необходимый уровень свойств по влагонепроницаемости, износостойкости, горючести и токсичности для длительного и безопасного использования в воздушных судах, и в частности в качестве пола туалета воздушного судна. Поддон содержит базовый слой (один или несколько слоев на основе АБС/ПВХ), являющийся огнезащитным, и декоративный слой (выполнен из пленки на основе ПВХ), расположенный поверх базового слоя.

В ряде работ рассматриваются вопросы повышения иных свойств материалов. Например, в патенте [49] представлены стабильный по размерам материал и способ его изготовления. Стабильности размеров достигают за счет использования сетчатой подложки, которая прикрепляется к материалу во время ламинирования и обработки. В процессе ламинирования используют пленки, состоящие из одного или нескольких компонентов, выбранных из группы: поливинилфторид, поливинилиденфторид, поливинилхлорид, акрил, полиэстер, поликарбонат, ПЭТ, уретан, АБС и другие подходящие фторированные материалы или их сополимеры. Базовый слой выполнен из материала, выбранного из следующей группы: полиэфир, стекло, ткань, бумага, жесткие полимерные пленки, поликарбонат, полиимид.

Большое количество работ посвящено улучшению свойств материалов за счет использования или модификации защитного слоя. Например, в работах [50, 51] рассматриваются вопросы улучшения текстуры поверхности и повышения функциональной прочности декоративной пленки на основе ПВХ путем нанесения наружного защитного покрытия. Работы [52–54] посвящены повышению стойкости к истиранию или повреждениям. Например, в работах [42, 54] повышения стойкости добиваются за счет применения специально подобранного внешнего слоя, содержащего неорганический наполнитель. В патентах [55, 56] рассматриваются вопросы повышения стойкости к воздействию внешних факторов, в том числе атмосферных, благодаря применению внешнего слоя [55] либо наличию внутреннего слоя [56], содержащего УФ-стабилизаторы. Работа [57] посвящена повышению устойчивости к образованию пятен на полиуретановых покрытиях за счет формирования пленки на прозрачном полиуретановом слое, который используется в качестве защитного.

В ряде работ рассматриваются вопросы повышения антибактериальных свойств материала без существенного влияния на его другие параметры [58, 59]. Например, в патенте [58] описан декоративный материал, состоящий из сформованных между собой базового, декоративного и внешнего слоев, причем внешний слой содержит противомикробный компонент, который придает материалу антибактериальные свойства.

Выделяют три основных способа изготовления декоративно-отделочных материалов:

- нанесение защитного слоя в виде раствора [60, 32] или смеси мономеров/олигомеров [61] на основу с декоративными свойствами с последующим отверждением (полимеризацией);

- переработка термопластичных полимеров: экструзия [62, 63, 31], соэкструзия [64, 35] и литье под давлением [65, 66]. Например, в работе [64] описана устойчивая к пожелтению декоративная пленка, включающая барьерный и декоративный слои, которую получают путем соэкструзии. Барьерный слой содержит сополимер этилена и винилового спирта (EVOH) и/или полиамид, и/или смесь EVOH и полиамида;

– путем соединения нескольких пленок (листов) за счет давления (прессование [67, 12, 68, 69], ламинирование [70, 27], каландрование [7, 71] и др.). Например, в работе [7] описан способ изготовления декоративного листа, включающий следующие стадии: каландрование термопластичной пленки и последующее прессование пленки, которая имеет термоплавкий адгезионный слой. В патенте [71] представлена подготовка ламинированной композиционной структуры. Такие слоистые композиты содержат базовый слой, включающий подложку, и по меньшей мере один полимерный слой, нанесенный путем ламинирования на поверхность базовой подложки. Полимерный слой предпочтительно является декоративным на внешней поверхности и связан с основной подложкой с помощью термореактивного клея, расположенного между поверхностью подложки и полимерным слоем. Полимерный слой содержит непрозрачную полимерную пленку на основе полипропилена с покрытием на ней (предпочтительно на акриловой основе), нанесенное на обе стороны пленки. Такие слоистые структуры могут быть получены путем пропуска базового слоя, пленки полимерного и адгезионного слоев через наборы роликов или барабанов, которые подают тепло и/или давление, необходимое для адгезионного соединения слоев.

В работе [50] описан армирующий слой, покрытый декоративным слоем, с расположенным между ними клеевым слоем. Этот пакет формуют для образования первого ламинатного слоя. Поверхность декоративного слоя в первом ламинатном слое покрывают прозрачным адгезионным слоем из жидкой полиуретановой смолы, на поверхности которого в свою очередь располагают прозрачную пленку, и формуют для получения второго ламинатного слоя. Второй ламинатный слой помещают в форму и наносят клеевой слой с последующим добавлением прозрачного твердого покрытия, обеспечивающего более высокую стойкость к истиранию.

В патенте [27] приведен способ получения покрытия, содержащего пленку акриловой смолы, декоративный слой и пленку термопластичного полимера, в котором на пленке образуется декоративный слой. Акриловая пленка ламинируется на декоративном слое в качестве защитного слоя.

Серьезных успехов в коммерческой реализации и серийном производстве декоративно-отделочных материалов для авиационных интерьеров добилась компания Schneller Inc. (США), которая в настоящее время является одним из мировых лидеров в области предоставления комплексных решений в данной области и поставщиком материалов для таких фирм, как Boeing, Airbus, Bombardier, Embraer, Sukhoi, Mitsubishi и др.

Семейство декоративных пленок Aerfilm LHR – одно из наиболее распространенных. Такие пленки обладают низкими показателями тепловыделения, дымообразования и токсичности и предназначены для покрытия плоских и трехмерных панелей. Материалы имеют поверхностную плотность $290 \text{ г/м}^2 (\pm 10\%)$. По горючести, дымообразованию, тепловыделению отвечают американским требованиям летной годности FAR-25 [72].

Заключения

Таким образом, можно выделить ряд тенденций развития декоративно-отделочных материалов интерьера.

Во-первых, преимущественно используются многослойные материалы. Основной принцип разделения слоев – их функциональное назначение:

- основной (базовый) слой является подложкой для формирования материала;
- декоративный слой используется для придания рисунка материалу и/или тиснения на нем и обеспечивает его эстетические качества. В ряде случаев может являться основой материала (например, при использовании ПВХ);

– защитный слой используется для обеспечения основных эксплуатационных характеристик материала, таких как пожаробезопасность, стойкость к физическим и климатическим воздействиям и др. Обязательным требованием является прозрачность слоя для сохранения эстетических свойств декоративного слоя;

– дополнительные (клеевой, адгезионный и др.) слои применяются с целью обеспечения взаимосвязи слоев в материале (в случае необходимости) либо при изготовлении деталей.

Наибольшее внимание при этом уделяется защитному слою, в составе которого, как правило, используются материалы на основе фторполимеров (полимеры или сополимеры винилиденфторида, тетрафторэтилена или поливинилфторида) либо слои на основе поликарбоната. Большую популярность в качестве базового слоя получили пленки на основе ПВХ, так как позволяют совмещать базовый и декоративный слои, снижая толщину и массу материала.

Во-вторых, в настоящее время можно выделить три основных способа изготовления декоративно-отделочных материалов:

– метод прямого нанесения защитного слоя из раствора либо смеси мономеров/олигомеров;

– переработка термопластичных полимеров (экструзия, соэкструзия и литье под давлением);

– дублирование слоев при воздействии температуры и давления.

В-третьих, при разработке новых материалов, как правило, решаются вопросы снижения плотности, повышения технологичности переработки и стабильности их свойств в процессе эксплуатации с обеспечением пожаробезопасных свойств декоративно-отделочных материалов.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. №1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
2. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Медведев П.Н., Павлова Т.В. Исследование двухфазного титанового сплава системы Ti–Al–Sn–Zr–Si–β-стабилизаторы // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. №1 (58). С. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагоднасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
4. Шульдешова П.М., Железина Г.Ф. Влияние атмосферных условий и запыленности среды на свойства конструкционных органопластиков // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 64–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-64-68.
5. Lexan F6000. URL: www.sabic.com (дата обращения: 18.05.2020).
6. Нестерова Т.А., Барботько С.Л., Николаева М.Ф., Гертер Ю.А. Многослойный защитно-декоративный материал для декорирования деталей в салонах самолетов и вертолетов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2013. №8. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.05.2020).
7. Decorative-sheet manufacturing method: pat. US2017217145A1; filed 21.10.15; publ. 03.08.17.
8. Декоративный многослойный материал: пат. RU141769U1; заявл. 28.08.13; опубл. 10.06.14.
9. Product decorative laminates: pat. FR2380879A1; filed 18.02.77. publ. 15.09.78.
10. Декоративный элемент и декоративное изделие: пат. RU65530U1; заявл. 09.03.07; опубл. 10.08.07.
11. Декоративный слоистый материал и способ его получения (варианты): пат. RU2151063C1; заявл. 09.07.99; опубл. 20.06.00.

12. Flexible laminate for coating and protection of surfaces, and manufacturing method of the same: pat. US2005042438A1; filed 24.09.03; publ. 24.02.05.
13. Soft decorative film and UV coating technology and application thereof: pat. CN107471788 (A); filed 07.06.16; publ. 15.12.17.
14. Coating mechanism of base layer in PVC decorative film forming device: pat. CN209502108 (U); filed 14.01.19; publ. 18.10.19.
15. Laminate film made of polyolefin-based resin: pat. JP2004002825A; filed 18.04.03; publ. 08.01.04.
16. Composite system of nano protective film, PVC decorative layer and aluminum-manganese alloy layer and composite method of composite system: pat. CN109334014 (A); filed 15.11.18; publ. 15.02.19.
17. Decorative film and method for producing same and decorated molded article: pat. US2019077134A1; filed: 23.05.16; publ. 14.03.19.
18. Декоративно-отделочные покрытия, имитирующие текстуру и рельеф природных или искусственных поделочных камней, ракушечника или дерева различных пород: пат. RU2004133200A; заявл. 15.11.04; опубл. 20.04.06.
19. Способ получения защитного покрытия на материалах и изделиях из поликарбоната: пат. RU2561406C1; заявл. 05.05.14; опубл. 27.08.15.
20. Декоративный слоистый материал: пат. RU2039661C1; заявл. 05.03.92; опубл. 20.07.95.
21. Means of transport having a film for the coating of at least one of its surfaces: pat. WO2014/114566A1; filed 17.01.14; publ. 31.07.14.
22. Film from polyester resin for lamination of decorative material: pat. TW537962B; filed 30.11.99; publ. 21.06.03.
23. Bondable and tape/label-releasable top-coated overlays useful in the manufacture of decorative laminate panels: pat. US 5985595; filed 24.03.97; publ. 28.09.99.
24. Embossed reflective laminates: pat. US2003161997A1; filed 16.01.03; publ. 28.08.03.
25. Laminate floor panel: pat. EP2263867A1; filed 13.07.09; publ. 22.12.10.
26. Designed coating film: pat. JP09169933A; filed 19.12.95; publ. 30.06.97.
27. Laminated film or sheet substituted for coating, method for manufacturing the same, and laminate including laminated film or sheet substituted for coating: pat. JP2003034006A; filed 17.05.02; publ. 04.02.03.
28. Защитно-декоративное покрытие неметаллического изделия: пат. RU49738U1; заявл. 28.03.05; опубл. 10.12.05.
29. Laminate film for decorating molded article, paint composition and decorative molded article: pat. JP2015145103 (A); filed 03.02.14; publ. 18.03.15.
30. Multilayer laminate having amorphous fluoro-resin coating film formed on water-repellent surface: pat. JP2016150584A; filed 19.02.15; publ. 22.08.16.
31. Способ получения пленок со слоем из смесей фторполимеров и полиакрилатов: пат. RU2254238C2; заявл. 03.12.99; опубл. 20.06.05.
32. Способ нанесения фторполимерных покрытий для защиты поверхностей: пат. RU2394860C1; заявл. 24.10.08; опубл. 20.07.10.
33. Laminate film for decorating three-dimensional molded article for vacuum molding, method for decorating three-dimensional molded article and decorative molded article: pat. JP2017007109A; filed 17.06.15; publ. 12.01.17.
34. Laminated polyester film: pat. JP2012223984A; filed 20.04.11; publ. 15.11.12.
35. Многослойная пленка: пат. RU2381104C2; заявл. 09.06.05; опубл. 10.02.10.
36. Wiping coating method: pat. JP0833866A; filed 22.07.94; publ. 06.02.96.
37. Барботько С.Л. Пожаробезопасность авиационных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 431–439.
38. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Оценка пожаробезопасности полимерных материалов авиационного назначения: анализ состояния, методы испытаний, перспективы развития, методические особенности: учеб. пособие / под ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 424 с.

39. Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н., Барботько С.Л. Исследование влияния эксплуатационных факторов на характеристики пожаробезопасности декоративно-отделочных полимерных материалов авиационного назначения // Современные технологии обеспечения гражданской обороны и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. 2015. №1-1 (6). С. 69–72.
40. Поливинилхлорид пониженной горючести, включающий фосфорорганические полимеры, содержащие фосфорорганические фрагменты, и способ их получения: пат. RU2385327C1; заявл. 04.08.08; опубл. 27.03.10.
41. Decorative laminates incorporating flame retardant engineering thermoplasticfilms: пат. US2010/0272976A1; filed. 27.04.10, publ. 28.10.10.
42. Decorative film having low gross heat of combustion: пат. US2014/0322473A1; filed 30.09.11; publ. 30.10.14.
43. Decorative laminate with graffiti resistance and improved combustion reaction properties: пат. US7939163B2; filed 03.05.05; publ. 10.05.11.
44. NF P 92-501/NF992-501: M classification combustion test. URL: www.fire-test.com (дата обращения: 18.05.2020).
45. NF F 16-101/102: Fire testing to railway components. URL: www.sites.google.com (дата обращения: 18.05.2020).
46. NF F 31-112: Protection in relation to graffiti – test procedures and methods of valuation. URL: www.data.epo.org (дата обращения: 18.05.2020).
47. Soft touch laminates constructed with improved fire retardant properties for transportation: пат. US9492988B2; filed 14.05.14; publ. 15.11.16.
48. Integrated lavatory pan for commercial aircraft: пат. US2013/0099055A1; filed 24.10.85; publ. 25.04.13.
49. Dimensionally stable laminate with removable web carrier and method of manufacture: пат. US7052761B2; filed 22.04.04; publ. 30.05.06.
50. Blade coating type PVC decorative film for ceramic substrate surface: пат. CN107629235 (A); filed 14.07.16; publ. 26.01.18.
51. Декоративный лист и декоративный элемент, в котором он применяется: пат. RU2618885C1; заявл. 17.03.15; опубл. 11.05.17.
52. Damage resistant decorative laminate having excellent appearance and cleanability and production method thereof: пат. JP05237972A; filed 19.06.92; publ. 17.09.93.
53. Decorative article and process for producing the same: пат. US6025064A; filed 12.01.98; publ. 15.02.00.
54. Устойчивые к царапинам и износостойкие покрытия на полимерных поверхностях: пат. RU2009100625A; заявл. 09.05.07; опубл. 20.07.10.
55. Декоративная пленка: пат. RU2230671C2; заявл. 04.04.00; опубл. 20.06.04.
56. Трехслойная защитная в отношении УФ-излучения пленка для декоративных плит из слоистых материалов, формуемых при повышенном давлении (hpl): пат. RU2687941C2; заявл. 19.05.15; опубл. 16.05.19.
57. Полиуретановые композиции, пленки и способы: пат. RU2682551 C2; заявл. 23.03.15; опубл. 19.03.19.
58. Anti-microbial decorative laminate: пат. CA3050774A1; filed 10.08.18; publ. 10.02.20.
59. Magina S., Santos M.D., Ferra J. et al. High pressure laminates with antimicrobial properties // Materials (Basel). 2016. Vol. 9 (2). Article 100. URL: ncbi.nlm.nih.gov/pmc (дата обращения: 18.05.2020). DOI: 10.3390/ma9020100.
60. Coating film laminate: пат. JP2007290377A; filed 26.03.07; publ. 08.11.07.
61. Coating composition and coated decorative member: пат. JP2001072924A; filed 03.09.99; publ. 21.03.01.
62. Extruded polymeric high transparency films: пат. US2001052385A1; filed 03.07.01; publ. 20.12.01.
63. Extruded polymeric high transparency films: пат. US2008113148; filed 05.09.07; publ. 15.05.08.
64. Yellowing-resistant decorative film for coating a holder, in particular a component of an automobile or a piece of furniture, with a coating compound comprising at least one barrier coating and a decorative coating: пат. EP2556966A1; filed 12.08.11; publ. 13.02.13.

65. Decorative film for use in plastics molding, process for preparing the same and injection-molded part by use of the same: pat. US6444317B1; filed 06.08.99; publ. 03.09.02.
66. Balamurugan G., Pukadyil R., Nielsen K. et al. Role of a micro-patterned adhesive interface on the performance of thermoformable multi-layered decorative polymeric film laminates // International Journal of Adhesion and Adhesives. 2013. Vol. 44. P. 78–90.
67. Decorative molden product and method for manufacturing same: pat. JP2006315330A; filed: 13.05.05; publ. 24.11.06.
68. Многослойная композиция, пленка и соответствующие способы: пат. RU2628388C2; заявл. 28.08.12; опубл. 16.08.17.
69. Kimura T., Aoki S. Application of silk composite to decorative laminate // Advanced Composite Materials. 2007. Vol. 16. Issue 4. P. 349–360.
70. Decorative sheet and manufacture thereof: pat. JP04128041A; filed 19.09.90; publ. 28.04.92.
71. Preparation of laminated composite substrates using coated oriented polymeric film: pat. WO2008/002360 A1; filed 15.05.07; publ. 03.01.08.
72. Aerfilm LHR. URL: <http://www.schneller.com> (дата обращения: 18.05.2020).

УДК 677.499

М.С. Дориомедов¹

РЫНОК АРАМИДНОГО ВОЛОКНА: ВИДЫ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-48-59

Рассмотрен мировой и российский рынок арамидного волокна. Представлены данные ориентировочного объема производства арамидных волокон в целом и с разбивкой по видам: пара-арамид и мета-арамид. Приведены основные торговые названия арамидных волокон, производственные мощности, ключевые производители арамидов в мире и России, данные по свойствам некоторых торговых марок арамидных волокон, а также ориентировочные процентные доли различных областей их применения в мировом и российском потреблении.

Ключевые слова: арамидные волокна, пара-арамид, мета-арамид, свойства арамидов, объемы производства, производственные мощности.

M.S. Doriomedov¹

ARAMID FIBER MARKET: TYPES, PROPERTIES, APPLICATION

The article is devoted to the consideration of the world and Russian market of aramid fiber. Provides information about the approximate production of aramid fibers in general and by types: para- and meta-aramid. The main trade names of aramid fibers, production facilities, main aramid producers in the world and in Russia, information about the properties of some brands of aramid fiber and indicative percentages of various fields of application in the global and Russian consumption of aramid fibers are given.

Keywords: aramid fibers, para-aramid, meta-aramid, properties of aramids, production volumes, production capacity.

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

Синтетические волокна, содержащие от 85% амидных связей (непосредственно связанных с двумя ароматическими кольцами) и формируемые из полиамидных соединений ($-\text{CO}-\text{NH}-$), относятся к арамидным [1–3]. Арамидные волокна принадлежат классу ароматических полиамидных волокон. Волокна такого происхождения отличаются высокими термической и химической стабильностью, прочностью и модулем упругости. Большинство ароматических полиамидов не плавятся при температуре $>350^\circ\text{C}$ и демонстрируют высокую химическую стойкость и низкую воспламеняемость. Эти свойства возникают из-за высокой жесткости цепи, обусловленной ароматическим характером основной цепи полимера. Однако жесткость основной цепи полимера также является причиной нерастворимости арамидов, что ограничивает их применение.

Упоминания об ароматических полиамидах впервые появились в научной литературе в середине XX в., когда компания DuPont (США) опубликовала данные о ряде полимерных композиций [4]. Полимеры были получены реакцией ароматических диаминов (например, полиамидобензимидазол, м-фенилендиамин, п-фенилендиамин, 3,4-оксидианилин) с дихлоридами ароматических двухосновных кислот (например, изофталойлхлорид, терефталойлхлорид, диангидрид пиромеллитовой кислоты) в амидном растворителе [2, 5]. В настоящее время ароматические полиамиды в растворе

получают двумя способами: реакцией между хлорангидридами двухосновных кислот и диаминами при низких температурах; прямой конденсацией ароматических двухосновных кислот с диаминами при высоких температурах. В обоих случаях используются апротонные растворители, такие как гексаметилфосфорамид (ГМФТА), N-метил-2-пирролидон (НМП), N,N-диметилформамид (ДМФА), N,N-диметил-ацетамид (ДМА), диметилсульфоксид (ДМСО) и др. Ключевые параметры реакции полимеризации включают безводные условия и высокую чистоту растворителей и мономеров, стехиометрию мономера, интенсивность перемешивания, концентрацию мономера и температуру. Кроме того, для увеличения растворимости за счет уменьшения прочности межцепочечных водородных связей во время процедуры синтеза в реакцию могут быть добавлены соли LiCl и/или CaCl₂ [2].

Массовое использование арамидов в технических устройствах и конструкциях является общемировой тенденцией, обусловленной высокой прочностью и надежностью данных материалов. Композиты на их основе широко применяются в воздушных судах (являются самыми легкими композитами), и объем их потребления растет с каждым годом. Разработка арамидных материалов – одна из важнейших задач материаловедения на период до 2030 г. [6, 7].

Общие сведения по арамидным волокнам

Виды арамидов

Арамидные волокна бывают двух видов: пара-арамида и мета-арамида. Пара- и мета-aramидные волокна получают из полимеров, которые по своей химической структуре относятся к классу ароматических полиамидов. Однако отличие их заключается в том, что амидные группы по отношению к бензольному кольцу (в молекулярной цепи полимера) находятся либо в мета-положении (м-арамида), например гополимер – поли-м-фениленизофталамид (ПФИА), сополимер – полиамидимид (ПАИ, производится волокно Kermel®) [8], либо в пара-положении (п-арамида), например гополимер – поли-п-фенилентерефталамид (ПФТА), сополимеры – сополи-п-фенилен-3,4-дифениловый эфир терефталамида (ОДА/ПФТА, производится волокно Technora®), сополиамидо-бензимидазолы (СПАБИ) различной структуры [1] (на их основе производятся пара-aramидные волокна российского производства – СВМ, Руслан, Русар, Армос). Вследствие отличия химической и надмолекулярной структур полимерной цепи (рис. 1) различаются и их свойства.

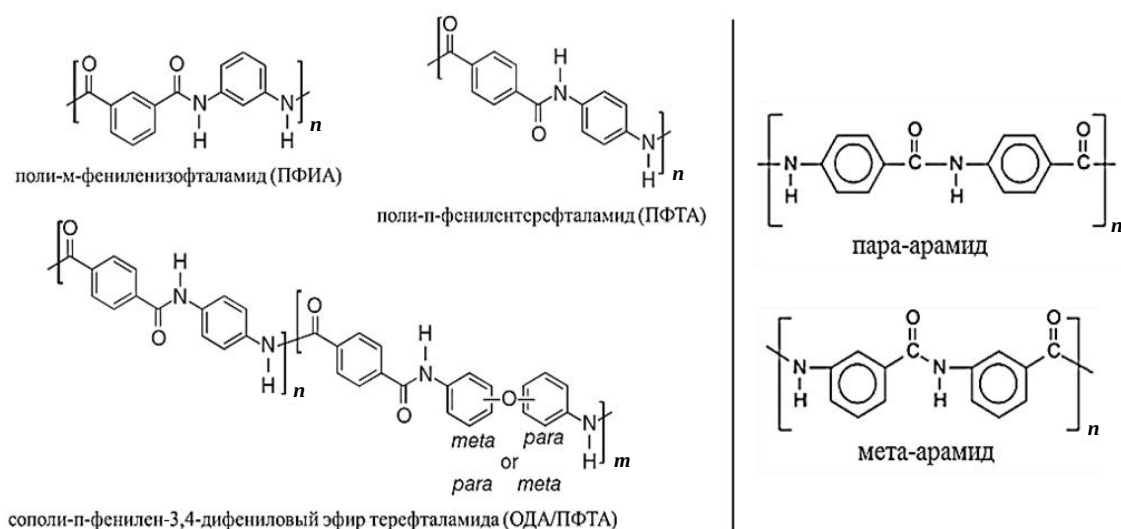


Рис. 1. Химическая формула ароматических полиамидных полимеров [2, 3]

Свойства арамидов от типа волокнообразующего полимера

Пара- и мета-арамиды обладают высокими термическими свойствами (табл. 1) благодаря высокой энергии диссоциации связей С–С и С–N, которые приводят к температурам разложения, превышающим 400 и 500 °С. Из-за водородной связи и высокой жесткости цепи, обусловленной ароматическим характером основной цепи полимера, температуры стеклования могут принимать значения до 270–275 °С для мета-aramидного и 295 °С для пара-aramидного волокна. Низкая воспламеняемость арамидов, которая измеряется кислородным индексом, для мета-aramидных волокон составляет от 30 до 32% с потерей массы при температуре 450 °С и с долгосрочной рабочей температурой от 204 до 250 °С. Кислородный индекс для пара-aramидных волокон составляет от 28 до 40% с выходом полукокса при температуре >450 °С. Пара-арамиды наряду со стойкостью к высоким температурам также обладают высокими механическими свойствами: предел прочности – до 6000 МПа, модуль упругости – до 180 ГПа, что в 6–8 раз больше, чем у мета-aramидов.

Вследствие хороших характеристик мета-арамиды применяются для изготовления защитной одежды, нетканых материалов, рукавов фильтрации горячих газов на промышленных предприятиях; пара-арамиды – для изготовления средств индивидуальной бронезащиты, кабельных изделий, огнезащитной одежды, а также в качестве армирующих наполнителей высокопрочных полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Таблица 1

Физические, механические и термические свойства арамидных волокон [2, 9]

Свойства	Полимер				
	мета-aramид		пара-aramид		
	ПФИА	ПАИ	ПФТА	ОДА/ПФТА	СПАБИ
Физические: плотность, г/см ³ поглощение воды при RH 65%, %	1,37–1,38 5,0–5,2	1,34 4,0	1,44 3,5–4,5	1,39 4,0	1,44–1,45 <4,0
Механические: предел прочности, МПа модуль упругости, ГПа удлинение при разрыве, % кислородный индекс, %	590–860 7,9–12,1 20–45 28–38	550–650 3,6–5,2 18–19 30–32	2700–3800 70–112 2,4–3,6 28–45	3300–3500 72 4,6 25–40	3800–6000 110–180 2,4–4,4 28–45
Термические: температура стеклования, °С температура плавления, °С температура разложения в N ₂ , °С температура разложения в O ₂ , °С	270–275 365–400 400–430 420	280 – 400–430 400	– >500 520–540 430–480	– >500 500 –	– >500 – –

Мировой рынок арамидных волокон

По данным международных консалтинговых компаний, наблюдается непрерывный рост мирового рынка арамидного волокна. По разным оценкам, его объем, включающий производство/применение как пара-aramидных (Kevlar, Twaron, Technora, Руслан, Русар и др.), так и мета-aramидных волокон (Nomex, Newstar, Teijinconex и др.), находится в диапазоне ~(96–120) тыс. тонн в год и ~(3,0–3,5) млрд долл. (рис. 2). Доля пара-aramидных волокон составляет ~(63–65)% и 60–78 тыс. тонн, доля мета-aramидных волокон: ~(35–37)% и 36–42 тыс. тонн. Совокупный среднегодовой прирост прогнозируется в диапазоне 3,5–7,5%. Это свидетельствует о том, что до 2024 г. объем рынка должен быть обеспечен на уровне ~5 млрд долл. и ~(130–145) тыс. тонн в год [10–13].

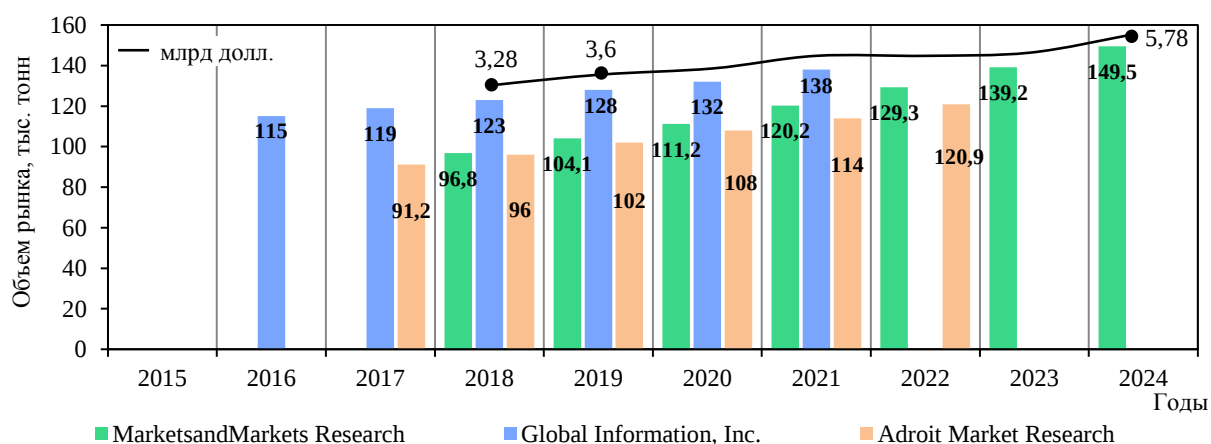


Рис. 2. Мировой рынок арамидного волокна

Основные производители арамидных волокон приведены в табл. 2, ориенти́ровочные производственные мощности производителей арамидов – в табл. 3.

Таблица 2

Производители арамидных волокон и их торговые названия

Производитель	Страна	Пара-арамид	Мета-арамид
Yantai Tayho Advanced Materials Co, Ltd	Китай	Taparan®	Newstar®
X-FIPER New Material Co, Ltd	Китай	–	X-Fiper®
China Bluestar Chengrand Co, Ltd	Китай	Staramid F-218*	–
Suzhou Zhaoda Specially Fiber Technical Co, Ltd	Китай	Aramid 1414	–
Hyosung Advanced Materials (Hyosung Corp.)	Южная Корея	Alkex®	–
Kolon Industries Inc.	Южная Корея	Heraclon®	–
Huvis Co	Южная Корея	–	MetaOne®
Taekwang Industrial Co, Ltd	Южная Корея	Aramid	–
DuPont	США	Kevlar®	Nomex®
DuPont-Toray Co, Ltd. (Toray Industries Inc.)	Япония	Kevlar®	(Arawin®)
Kermel	Франция	–	Kermel®
Teijin Aramid B.V.	Нидерланды	Technora® Twaron®	Teijinconex®
АО «Каменскволокно»	Россия	Руслан®, Артек®, AuTx®	–
ООО НПП «Термотекс»	Россия	Русар®, Русар-С®, Русар-SX®, Русар-НТ®	–
ООО «Лирсот»	Россия	Армос®	–

* Без ® – торгового названия нет.

Россия является одной из стран мира, которая наряду с США, Южной Кореей, Японией, Китаем владеет технологиями производства термостойких пара-арамидных волокон. При этом их химический состав и принятая в России технология производства обеспечивают более высокие свойства пара-арамидных волокон, чем у зарубежных аналогов. Производство мета-арамидных волокон в России отсутствует, а их ежегодные закупки достаточно высоки: более 200 тонн в год [14]. По различным экспертным данным, объем импорта может достигать 500–800 тонн. Следует отметить, что мета-арамидное волокно под маркой Фенилон производилось в СССР (разработчик –

«ВНИИСВ», г. Тверь) в г. Кустанай (Казахстан). Однако в 1996 г. завод был полностью остановлен, а оборудование продано китайской компании, которая выпускает волокно под маркой Newstar®.

Таблица 3

**Мировые производственные мощности производителей
aramидных волокон [2, 7–8, 15–20]**

Тип волокна	Коммерческое название	Мощность производства, тонн в год	Формование	Производитель
Пара-aramид	Taparan®	1000	Сухо-мокрое	Yantai Tayho
	Staramid F-218	1000	Мокрое	China Bluestar Chengrand
	Aramid 1414	1000	Мокрое	Suzhou Zhaoda Specially
	Alkex®	5000	Сухо-мокрое	Hyosung Advanced Materials
	Heraclon®	5500	Сухо-мокрое	Kolon Industries Inc.
	Aramid	1000	–	Taekwang Industrial Co
	Kevlar®	32000	Сухо-мокрое	DuPont
	Kevlar®	2500	Сухо-мокрое	DuPont-Toray Co
	Technora®	2000	Мокрое	Teijin Aramid B.V.
	Twaron®	9500*	Сухо-мокрое	Teijin Aramid B.V.
	Руслан®	~300	Мокрое	АО «Каменскволокно»
	Русар®	~40	Сухо-мокрое	ООО НПП «Термотекс»
	Армос®	~10	Сухо-мокрое	ООО «Лирсот»
	Всего	~60850 и более		
Мета-aramид	Newstar®	7000	Мокрое	Yantai Tayho
	X-Fiper®	500–1000	–	X-FIPER New Material
	MetaOne®	1500	Мокрое	Huvis Corp.
	Nomex®	18000	Сухое	DuPont
	Teijinconex®	3500	Мокрое	Teijin Aramid B.V.
	Kermel®	2000	–	Kermel
	Arawin®	2500	Сухое	Toray Industries Inc.
	Всего	~35500 и более		

* Мощности производства Twaron® могут достигать 23000 тонн в год (по источнику [21]).

На рис. 3 представлены доля производителей арамидного волокна на мировом рынке и региональное распределение его производства, а на рис. 4 и 5 – распределение производства арамидного волокна по отдельным видам.

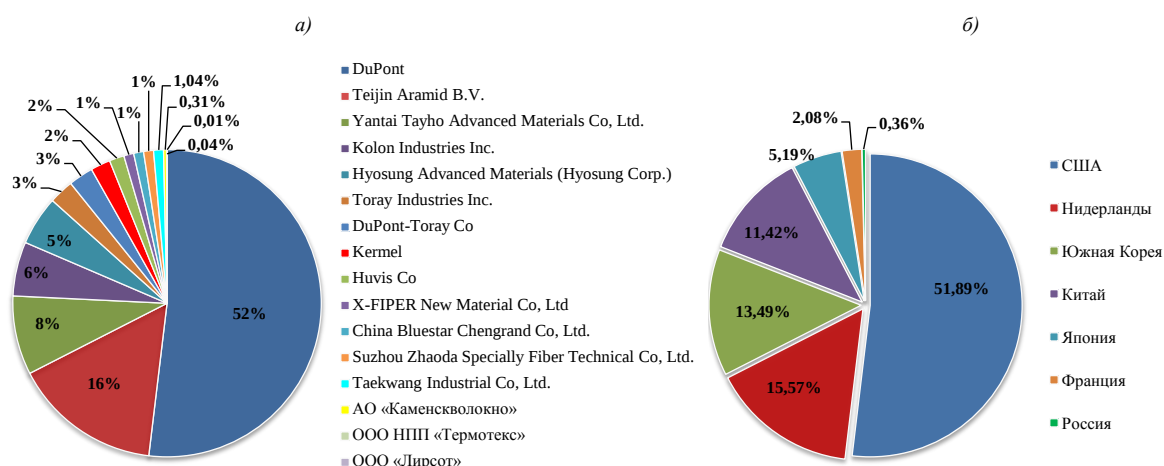


Рис. 3. Доля производителей арамидного волокна на мировом рынке (а) и региональное распределение его производства (б)

Анализ производственных мощностей производителей арамидов позволяет сделать следующий вывод. От 87 до 90% мирового рынка арамидного волокна (включает DuPont-Toray Co) занимают пять крупных производителей: DuPont (США), Teijin Aramid B.V. (Нидерланды; входит в состав Teijin Ltd (Япония)), Kolon Industries Inc. и Hyosung Co (Южная Корея), а также Yantai Tayho Advanced Materials Co (Китай). Компании DuPont и Teijin Aramid B.V. доминируют на рынке арамидов, занимая 68–70% рынка. Кроме того, DuPont, Teijin Aramid B.V. и Yantai Tayho Advanced Materials Co производят пара- и мета-арамидные волокна (табл. 2 и 3).

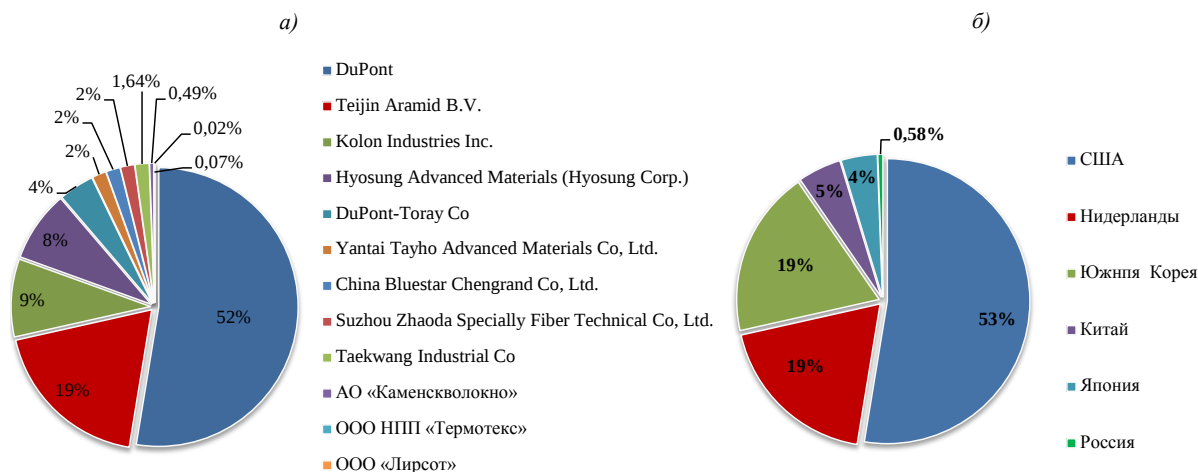


Рис. 4. Доля производителей пара-арамидного волокна на мировом рынке (а) и региональное распределение его производства (б)

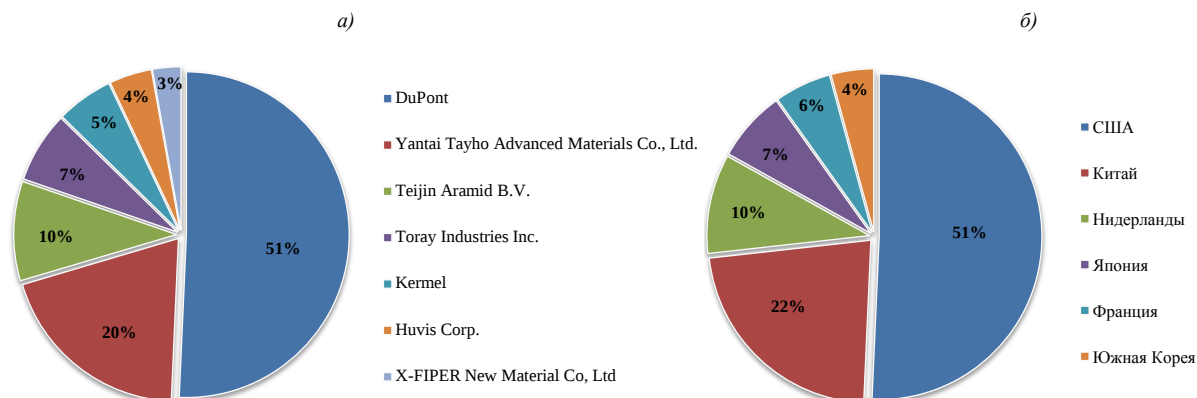


Рис. 5. Доля производителей мета-арамидного волокна на мировом рынке (а) и региональное распределение его производства (б)

Как видно, одним из крупнейших производителей пара-арамидного и мета-арамидного волокон являются США, занимающие 51–53% мирового рынка соответственно. Китай – крупный производитель мета-арамидного волокна (22% рынка), но его доля на рынке пара-арамидного волокна пока незначительна – всего 5%. Мета-арамидное волокно в Китае в основном применяется для изготовления высокотемпературных фильтрующих материалов, средств защиты, изоляционной бумаги и т. д., среди которых фильтрующие материалы составляют более 50% от общего спроса на мета-арамидные волокна. Нидерланды с объемом 11,5 тыс. тонн в год занимают 19% на рынке пара-арамидного и 10%, или 3,5 тыс. тонн в год, на рынке мета-арамидного волокон.

Механические свойства известных торговых марок арамидного волокна

Вследствие отличия химической и надмолекулярной структур полимерной цепи пара- и мета-арамидов различаются и их свойства. Сравнительная характеристика арамидных волокон различных торговых марок представлена в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Свойства пара-арамидных волокон различных торговых марок

Торговая марка волокна	Плотность, г/см ³	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Температура разложения в О ₂ , °С	Влагопоглощение, %
Taparan 629 [22]	1,44	3300	96	3,4	–	–
Staramid F-218	1,44	1270–3050	45–70	2,5–4,2	505	–
Alkex AF 1000	1,44	2669–3177	70–102	2,8–4,2	500	4,5
Alkex AF 2000	1,44	3178–3686	80–101	3,5–3,7	–	–
Heracron HF100	1,44	3240–3440	85–113	2,9–3,9	–	–
Heracron HF200	1,44	2930–3050	83–109	2,8–3,6	500	–
Heracron HF300	1,44	2740–2930	84–118	2,5–3,4	–	–
Kevlar 29 [23, 24]	1,44	2920–3620	70,3	3,6	–	3,5–4,5
Kevlar 49 [23, 24]	1,45	3000–3620	112	2,4	–	3,5
Kevlar 129 [25]	1,45	3400	99	3,3	500	–
Kevlar 149 [23, 24]	1,47	3450	179	1,5–2,0	500	–
Technora [26]	1,39	3200–3500	65–85	3,9–4,5	500	1,9
Twaron [26]	1,44–1,45	2700–3600	60–145	2,3–4,2	500	2–7
Руслан [9]	1,44–1,45	4500–5200	110–180	2,4–4,4	>500	<4,0
Русар [9]	1,44–1,45	5000–6000	140–180	2,4–4,4	>500	
Армос [9]	1,44–1,45	3600–4000	110–140	2,4–4,4	>500	

Таблица 5

Свойства мета-арамидных волокон различных торговых марок

Торговая марка волокна	Плотность, г/см ³	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Температура разложения в О ₂ , °С	Влагопоглощение, %
Newstar	1,37–1,38	–	–	15–30	400–420	4,0–5,0
X-Fiber	1,37–1,38	–	–	25–60	400	–
MetaOne	1,38	–	–	34	–	4,0–4,5
Nomex 430 [25]	1,38	595–630	10–12	30–31	>400	4,5
Nomex 450 [25]	1,37	349–370	–	22		
Nomex 455/462 [25]	–	310–330	–	21		
Nomex N301 [25]	–	340	–	19		
Teijinconex [26]	1,38	510–860	7,9–13	28–45		5,0–5,5
Kermel [27]	1,34	550–650	3,6–5,2	18–19	>380	4,0
Arawin	1,38	–	–	40–50	>400	5,0–6,0
Фенилон	1,37–1,38	–	–	15–30	400–420	4,0–5,0

Как видно из данных, приведенных в табл. 4 и 5, величины предела прочности и модуля упругости пара-арамидных волокон в несколько раз выше, чем у мета-арамидных. Наибольшие значения механических свойств наблюдаются у пара-арамидов российского производства – максимальные значения модуля упругости (180 ГПа) и предела прочности (6000 МПа). Аналогичная ситуация и для такого показателя, как относительное удлинение при разрыве, который характеризует увеличение длины нити под действием усилия: для мета-арамидов он составляет ~15–30%, для пара-арамидов – не более 4,5%.

В целом арамидные волокна каждого вида обладают наряду с отличными, применительно к данным условиям, также и отрицательными свойствами. Однако сочетание в изделии разных видов волокон позволяет взаимно компенсировать свойства

и получать нить с оптимальными для данного назначения характеристиками. Путем сочетания разнородных волокон возможно изменение не только физических и механических свойств изделий, но также и их стоимости.

Методы производства арамидных волокон

В зарубежной практике в промышленном масштабе реализованы три метода получения арамидных волокон – сухое, мокрое и сухо-мокрое формование из раствора полимера. Рассмотрим зарубежную технологию получения арамидных волокон Kevlar и Twaron методом сухо-мокрого формования.

Процесс производства волокон начинается с получения соответствующего полимера как товарного продукта реакцией ароматического диамина (ПФТА; основная составляющая – мономер-А) с ароматической двухосновной кислотой (терефталойлхлоридом; кислотная составляющая – мономер-Б) в среде апротонного растворителя (диметалацатамида) и с добавлением хлорида лития. Мономеры вступают в реакцию (с выделением в раствор побочного вещества – хлористого водорода HCl) и образуют полимер в виде геля, который с помощью дополнительных методов обработки превращается в порошковый полимер. Синтезированный полимер растворяют в концентрированной серной кислоте при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [28], и при достижении концентрации полимера 18–20% он переходит в жидкокристаллическое анизотропное состояние. Нагретый до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ жидкокристаллический раствор экструдируют через фильеру, где практически сформированное волокно перед тем как попасть в осадительную ванну проходит через воздушный зазор (2–20 мм). Волокно экструдируется в воздухе и затем попадает в осадительную ванну, оказывающую значительное влияние на скорость диффузии растворителя и нерастворителя и, следовательно, на морфологию поверхности волокна, его внутреннюю структуру и физические свойства [29].

При сухом формовании полимерная смесь выходит из фильеры, обдувается потоком горячего газа (N_2 , CO_2 , воздухом или их смесью), тем самым обеспечивая испарение растворителя, и образует волокно. При мокром формовании полимерная смесь выходит из фильеры в осадительную ванну, содержащую низкомолекулярные вещества, совместимые с растворителем, но не растворяющие полимер. Температура ванны может варьироваться от 2 до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. В осадительной ванне полимер, осаждаясь, образует волокно [2, 29].

Производство отечественных арамидных волокон осуществляется без растворения полимера в концентрированной серной кислоте [30–33].

Применение арамидных волокон

Арамидные волокна обладают уникальными свойствами, поэтому применяются в различных отраслях: оборонной, авиакосмической, атомной, нефтегазовой промышленности, металлургии, автомобилестроении, в сфере телекоммуникаций, при производстве средств индивидуальной защиты и резинотехнических изделий (рис. 6).



Рис. 6. Доли различных отраслей в потреблении арамидного волокна в мире (а) и России (б) [2, 7]

Из сравнения диаграмм, представленных на рис. 6, следует, что мировыми сегментами применения арамидных волокон являются восемь областей, в то время как Российская Федерация представлена пятью укрупненными группами. Отсутствие в открытых источниках информации об использовании в России арамидных волокон в аналогичных мировым областях может быть связано с неразвитостью соответствующих направлений в нашей стране.

Основным сегментом мирового и российского рынков арамидного волокна с точки зрения объема являются средства индивидуальной защиты: 30% – в мире, 45% – в России. Благодаря высокой прочности, термостойкости, устойчивости к истиранию арамиды используются для изготовления защитной одежды, бронежилетов, касок и брони для транспортных средств. Сходство в доле применения арамидных волокон наблюдается и в авиации: 3,5% – в мире, 3–4% – в России.

Следует отметить, что авиация – один из важнейших секторов экономики, где арамидные волокна являются стратегическим материалом. Органопластики, армированные арамидным волокном, широко применяющиеся в конструкциях самолетов и вертолетов, – самые легкие композиционные материалы (они также играют важную роль для снижения массы, расхода топлива воздушного судна и т. п.). Во ФГУП «ВИАМ» на основе российских арамидных волокон СВМ, Руслан, Русар НТ разработаны конструкционные органопластики (Органит 11ТЛ, Органит 12Т(М)-Рус, ВКО-19, ВКО-24 и др.), которые используются для изготовления конструктивных элементов самолетов и вертолетов. Для перегородки кабины экипажа самолета Sukhoi Superjet 100 и других защитных элементов конструкций разработаны ударо-, баллистически стойкие органопластики ВКО-2ТБ, ВКО-20, обеспечивающие защиту от пуль легкого ручного оружия, осколков взрывных устройств и механизмов при возникновении нештатной ситуации. Примеры применения конструкционных органопластиков в российской авиационной технике приведены в работах [7, 34–41].

Фрикционные материалы являются вторым крупным мировым сегментом применения арамидных волокон (29% рынка). Высокий спрос поддерживается потребностью в легких транспортных средствах для сокращения расхода топлива и выбросов CO₂. Резинотехнические изделия, армированные арамидным волокном (шланги, канаты, резиновый компенсатор), занимают ~10% рынка. Рынок оптоволокна является самым быстрорастущим (14%) из-за высокой потребности в надежных оптических кабелях для подключения к телекоммуникационным сетям. Основное отличие российского рынка арамидных волокон заключается в доле их использования в государственных корпорациях «Росатом» и «Роскосмос».

Заключения

Актуальность дальнейшего совершенствования характеристик и технологий получения арамидных волокон не вызывает сомнения, так как сфера и объем их применения будут расти с каждым годом. Одна из ключевых задач в этой области – снижение затрат на производство конечной продукции, поскольку требует значительных вложений в технологии, оборудование и поставки сырья. Для России важными задачами в среднесрочной перспективе являются увеличение объемов производства параарамидного волокна и снижение его стоимости, а также создание собственного производства метаарамидного волокна ввиду его значительного импорта. Импорт метаарамидной продукции определяет зависимость России от зарубежных поставщиков и влияние внешнеполитического фактора может быть значительным.

Благодарность

Автор выражает признательность сотруднику ФГУП «ВИАМ» Г.Ф. Железиной за предложения при подготовке статьи.

Библиографический список

1. Сергеева Е.А., Костина К.Д. Анализ ассортимента арамидных волокон и их свойства // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. №14. С. 124–125.
2. Trigo-López M., García J.M., Ruiz J.A.R. et al. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 4th edition. John Wiley & Sons, Inc., 2018. P. 1–51. DOI: 10.1002/0471440264.pst249.pub2.
3. Ertekin M. Arabic fibers // Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites. Elsevier, 2017. P. 153–167. DOI: 10.1016/b978-0-08-101871-2.00007-2.
4. Mulder K.F. A battle of giants: the multiplicity of industrial R&D that produced high-strength aramid fibers // Technology in Society. 1999. Vol. 21 (1). P. 37–61. DOI: 10.1016/s0160-791x(98)00036-0.
5. Fink J.K. Aramids // High Performance Polymers. 2th edition. Elsevier, 2014. P. 301–320. DOI: 10.1016/b978-0-323-31222-6.00013-3.
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. Дориомедов М.С., Железина Г.Ф. Российский рынок арамидного наполнителя // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №3–4 (27). Ст. 09. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 01.09.2020).
8. Yang H.M. Arabic Fibers // Comprehensive Composite Materials. Elsevier, 2000. P. 199–229. DOI: 10.1016/B0-08-042993-9/00044-9.
9. Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Тихонов И.В., Дориомедов М.С. Арамидные органопластики, состояние и перспективы // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: материалы II Всерос. науч.-техн. конф. М.: ВИАМ, 2017. С. 79–91.
10. Aramid Fiber Market by Type (Para-Aramid Fiber, Meta-Aramid Fiber), Application (Security & Protection, Frictional Materials, Industrial Filtration, Optical Fibers, Rubber Reinforcement, Tire Reinforcement), Region – Global Forecast to 2024. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/aramid-fibers-market-112849061.html> (дата обращения: 10.02.2020).
11. Global and China Aramid Fiber Industry Report, 2017–2021. URL: <https://www.giiresearch.com/report/rinc320244-global-china-aramid-fiber-industry-report.html> (дата обращения: 10.02.2020).
12. Global Aramid Fibers Market Size 2017 Product (Meta-aramid, Para-aramid, Others), Application (Aerospace, Frictional Materials, Security & Protection, Electrical Insulation, Tire Reinforcement, Optical Fiber, Rubber Reinforcement, and Others), By Region and Forecast 2018 to 2025. URL: <https://www.adroitmarketresearch.com/industry-reports/aramid-fibers-market> (дата обращения: 02.09.2020).
13. Global and China Aramid Fiber Industry Report, 2014–2017. URL: <http://www.prnewswire.com/news-releases/global-and-china-aramid-fiber-industry-report-2014-2017-300018091.html> (дата обращения: 10.02.2020).
14. Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2020. №6–7 (89). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.09.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-29-37.
15. History, Awards and Certificates. Kolon Industries, Inc. URL: http://kolonindustries.com/Eng/Product/product02_06.asp (дата обращения: 10.09.2020).
16. Профиль компании Techtextil 2019 – Yantai Tayho Advanced Materials Co, Ltd. URL: <https://techtextil.messefrankfurt.com/frankfurt/en/exhibitor-search.detail.html/yantai-tayho-advanced-materials-coltd.html> (дата обращения: 10.09.2020).

17. Company Profile Taekwang Industrial Co, Ltd. URL: <http://www.taekwang.co.kr/en/about/introduction.asp> (дата обращения: 10.09.2020).
18. Product brochure: Hyosung Corp. URL: http://www.hyosung.com/downloads/brochure/2018_Brochure_en.pdf (дата обращения: 10.09.2020).
19. Aramid (Bluestar) – ARAMID F-2. About China Bluestar Chengrand Co, Ltd. URL: <http://paraaramid.com/news/html/?394.html> (дата обращения: 10.09.2020).
20. Global Aramid Fibers Market Size 2017 Product (Meta-aramid, Para-aramid, Others), Application (Aerospace, Frictional Materials, Security & Protection, Electrical Insulation, Tire Reinforcement, Optical Fiber, Rubber Reinforcement, and Others), By Region and Forecast 2018 to 2025. URL: <https://www.adroitmarketresearch.com/industry-reports/aramid-fibers-market> (дата обращения: 10.09.2020).
21. Tagawa K. Super fibers. Stronger than steel, lighter than aluminum // Industrial Fabric Products Review. 2007. October. P. 32–36. URL: <http://www.matrixyarns.com/pdf/Super-Fibers.pdf> (дата обращения: 31.08.2020).
22. Li Y., Li Ch., Zheng J. et al. Effects of water on the ballistic performance of para-aramid fabrics: three different projectiles // Textile Research Journal. 2015. Vol. 86 (13). P. 1372–1384. DOI: 10.1177/0040517515612355.
23. Puttegowda M., Rangappa S.M., Jawaid M. et al. Potential of natural/synthetic hybrid composites for aerospace applications. Sustainable Composites for Aerospace Applications. Elsevier, 2018. P. 315–351. DOI: 10.1016/b978-0-08-102131-6.00021-9.
24. Gowayed Y. Types of fiber and fiber arrangement in fiber-reinforced polymer (FRP) composites // Developments in Fiber-Reinforced Polymer (FRP) composites for Civil Engineering. Woodhead Publishing, 2013. P. 3–17. DOI: 10.1533/9780857098955.1.3.
25. DuPont™ Nomex® 455 (NOMEX III) Aramid Staple Fiber // MatWeb: material property data. URL: <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?MatGUID=920f9c539b394c2cbdce6ee3d1c257d4> (дата обращения: 01.09.2020).
26. Product brochure: Twaron®. URL: <https://www.teijinaramid.com/en/product-details/twaron-staple-fiber> (дата обращения: 31.08.2020).
27. Волокна Kermel. ООО «Кермель арамид Солюшэнз». URL: <http://www.kermel.ru/?id=5> (дата обращения: 01.09.2020).
28. Manufacturing of fibre-polymer composite materials // Introduction to Aerospace Materials, Book, Woodhead Publishing, 2012. P. 303–337. DOI: 10.1533/9780857095152.303.
29. Gupta B.S., Afshari M. Polyacrylonitrile fibers // Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres. 2nd edition. Elsevier, 2018. P. 545–593. DOI: 10.1016/b978-0-08-101272-7.00015-8.
30. Способ получения нитей и волокон из ароматического сополиамида: пат. 2285071 Рос. Федерация. №2005127107/04; заявл. 29.08.05; опубл. 10.10.06.
31. Способ получения волокон, нитей, пленок из гетероциклических ароматических полиамидоимидов, содержащих бензимидазольные фрагменты, и ткань на основе этих нитей: пат. 2409710 Рос. Федерация. №2009135095/05; заявл. 22.09.09; опубл. 20.01.11.
32. Способ получения высокопрочных высокомодульных арамидных нитей (варианты): пат. 2478143 Рос. Федерация. №2011117117/05; заявл. 04.05.11; опубл. 10.11.12.
33. Способ получения высокопрочных высокомодульных арамидных нитей: пат. 2531822 Рос. Федерация. №2013119905/05; заявл. 30.04.13; опубл. 27.10.14.
34. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. №7–8. С. 54–58.
35. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
36. Железина Г.Ф., Гуляев И.Н., Соловьева Н.А. Арамидные органопластики нового поколения для авиационных конструкций // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 368–378. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-368-378.
37. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Каримбаев Т.Д., Чернышев А.А. Арамидные органопластики для корпусов вентиляторов авиационных двигателей // Вопросы материаловедения. 2017. №32 (90). С. 153–165.

38. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Соловьева Н.А., Кулагина Г.С. Арамидные органотекстолиты для ударостойких авиационных конструкций // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 3. С. 358–364.
39. Железина Г.Ф., Тихонов И.В., Черных Т.Е., Бова В.Г., Войнов С.И. Арамидные волокна третьего поколения Русар НТ для армирования органотекстолитов авиационного назначения // Пластические массы. 2019. №3–4. С. 43–47.
40. Железина Г.Ф., Бова В.Г., Войнов С.И., Кан А.Ч. Перспективы использования гибридных тканей на основе углеродных и арамидных волокон в качестве армирующего наполнителя полимерных композиционных материалов // Вопросы материаловедения. 2019. №2 (98). С. 86–95.
41. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №8. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9.

УДК 669.018.95

А.Н. Няфкин¹, А.А. Шавнев¹, В.М. Серпова¹, М.Г. Размахов¹, С.И. Пахомкин¹

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАКУУМНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ Al-SiC
С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АРМИРУЮЩЕЙ ФАЗЫ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-60-67

Приведены результаты исследования влияния термической обработки на теплофизические свойства металлического композиционного материала (МКМ) на основе алюминиевого литейного сплава марки АК9ч (АЛ4) системы Al-Si-Mg, армированного частицами карбида кремния с содержанием армирующих частиц $69\pm 1\%$ (объемн.). МКМ изготовлен твердофазным методом с последующим вакуумным отжигом. Представлены также исследования теплофизических характеристик материала: теплопроводность, температурный коэффициент линейного расширения в диапазоне температур от 20 до 400 °C и плотность. Показано, что теплофизические характеристики зависят от структурных особенностей материала.

Ключевые слова: высоконаполненный металлический композиционный материал, горячее прессование порошков, порошки алюминиевого сплава, карбид кремния, температурный коэффициент линейного расширения, теплопроводность.

A.N. Nyafkin¹, A.A. Shavnev¹, V.M. Serpova¹, M.G. Razmakhov¹, S.I. Pakhomkin¹

**INVESTIGATION OF IMPACT OF VACUUM HEAT TREATMENT
ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIAL
OF Al-SiC SYSTEM WITH HIGH CONTENT OF REINFORCING PHASE**

The results of investigation of thermal treatment influence on thermophysical properties of metal composite material (MCM) based on aluminium casting alloy АК9ч (АЛ4) grade of Al-Si-Mg system reinforced with silicon carbide particles with content of reinforcing particles of $69\pm 1\%$ (volume) are given. MCM is made by solid-phase method followed by vacuum annealing. There are also presented studies of thermophysical characteristics of the material: thermal conductivity, temperature coefficient of linear expansion in the temperature range from 20 to 400 °C and density. It is shown that thermophysical characteristics depend on structural characteristics of the material.

Keywords: highly filled metal composite material, hot pressing of powders, powders of aluminium alloy, silicon carbide, temperature coefficient of linear expansion, 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

В настоящее время в мире с помощью силовой электроники решаются такие глобальные проблемы, как энергосбережение, улучшение экологии и здоровья человека, повышение производительности труда, развитие научно-технического и оборонного потенциала страны, обеспечение качества электроэнергии, стабильности и надежности крупных энергетических систем.

Традиционными материалами для теплоотводящих оснований являются медь, алюминий, вольфрам/медь, молибден и др. Недостаток таких материалов – высокий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), по сравнению с ТКЛР основных компонентов – кремния и арсенида галлия, что приводит к необходимости использования в приборах различных переходных слоев и теплопроводящей пасты. С учетом того, что современные полупроводниковые приборы испытывают высокую тепловую нагрузку, перед разработчиками стоит задача по созданию новых высоко-теплопроводных композиционных материалов, не содержащих дорогих и дефицитных компонентов, но при этом обладающих высокой теплопроводностью, низкими ТКЛР и плотностью [1–4].

При использовании металлических композиционных материалов (МКМ) системы Al–SiC существенно улучшаются параметры и характеристики отечественных силовых полупроводниковых приборов, значительно повышаются их циклическая стойкость (в 100 раз) и надежность (срок службы увеличивается в 2 раза), что становится новым импульсом в развитии многих отраслей промышленности, транспорта, энергетики, военной, аэрокосмической и электронной техники.

Металлические композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированных частицами карбида кремния, сочетают такие характеристики, как высокие прочностные свойства и теплопроводность, низкие ТКЛР и плотность. Значительно повышаются рабочие температуры: с 200 °С (характерно для матричного сплава) до 300 °С. Кроме того, благодаря изменению размеров частиц и их объемного содержания, а также применению различных матричных сплавов на основе алюминия можно варьировать теплофизическими и механическими характеристиками, что крайне важно при создании систем с высокими эксплуатационными свойствами, в особенности при создании новых силовых полупроводниковых приборов. Таким образом, материалами, наиболее эффективными для использования в качестве теплоотводящих оснований, являются МКМ системы Al–SiC с варьирующимися теплофизическими и механическими характеристиками. Благодаря выбору размеров частиц, их соотношения, объемного содержания в матрице, матричного сплава можно варьировать ТКЛР в диапазоне от 5,8 до $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и теплопроводностью в диапазоне от 170 до 255 Вт/(м·К) при плотности $< 3,1 \text{ г/см}^3$ [4].

За рубежом разработкой технологии изготовления подобного класса МКМ и изделий на его основе занимаются такие ведущие фирмы, как Thermal Transfer Composites, Ceramic Process systems (США). Для получения высокоточных профильных пористых заготовок, в том числе тонкостенных, данные компании используют технологию литья порошковых смесей под давлением. Эта технология позволяет минимизировать долю ручного труда, повысить производительность, а главное – обеспечить высокий выход годного, что в свою очередь приводит к снижению стоимости конечного продукта.

Современным решением проблемы значительного теплового расширения существующих теплопроводящих оснований силовой электроники, которое приводит к низкой надежности готовых полупроводниковых приборов, является создание высокоэффективных теплопроводящих материалов, имеющих минимальное тепловое расширение.

По существу, теплопроводность является энергопередающим процессом. В металлическом композиционном материале на основе алюминиевого сплава для передачи тепла матрица выступает в качестве свободного электрона, а армирующий компонент (карбид кремния) – в качестве фонона. Когда они соединены в один материал, то и электрон, и фонон действуют вместе в процессе теплопередачи. Распространение тепловой энергии внутри материала в твердом состоянии осуществляется посредством

фононов – частиц системы распространяемых в твердом теле звуковых волн, заменяющих в теоретическом построении концепции теплопередачи колебания атомов в кристаллической решетке. Дефекты, неоднородности в решетке, а также границы материала являются препятствиями на пути фононов, ограничивая теплопроводность всего материала [5].

Силовая электроника – одна из важнейших областей современной техники. В настоящее время наблюдается ее экстенсивное развитие, связанное с массовым переходом от старых технологий к приходящим им на смену новым. Среди всех типов приборов силовой электроники доминируют два – полевые и биполярные транзисторы с изолированным затвором (MOSFET и IGBT), а также интегрированные структуры на их основе – силовые интегральные схемы и гибридные сборки модулей [6].

Целью данной работы является исследование влияния вакуумного отжига МКМ на основе алюминиевого литейного сплава марки АК9ч (АЛ4) системы Al–Si–Mg, армированного частицами карбида кремния, на теплофизические характеристики – теплопроводность, ТКЛР и плотность.

Материалы и методы

Исследование характеристик проводили на образцах МКМ системы Al–SiC. В качестве матричного сплава использовали порошок алюминиевого сплава марки АК9ч (ГОСТ 1583–93), а в качестве армирующих частиц – порошок карбида кремния марки F220 с размером частиц 63–50 мкм (ГОСТ Р 52381–2005). Содержание армирующих частиц карбида кремния в МКМ составляло $69 \pm 1\%$ (объемн.). Металлический композиционный материал изготавливали методом порошковой металлургии с использованием технологии горячего прессования порошков алюминия и карбида кремния при температурах, превышающих температуру солидус матричного сплава, с последующей различной вакуумной обработкой (отжигом) при температурах 590 ± 5 и 630 ± 5 °C [7, 8].

Фракционный состав исходных порошков оценивали по ГОСТ Р 8.777–2011 с помощью лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 (компания Fritsch, Германия) [9].

Анализ микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi SU 8010 (Япония), оснащенном энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max (80 мм²; Великобритания). Микрорентгеноспектральный анализ выполняли по ГОСТ Р ИСО 22309–2015 [10] при ускоряющем напряжении 25 кВ. Локальность микрорентгеноспектрального анализа составляла 1 мкм², глубина анализа 1 мкм. Изображения получали в режиме отраженных электронов.

Плотность измеряли с применением метода гидростатического взвешивания (СТП 1-595-17-374–98, ГОСТ 18898–89) [11]. Для определения характеристики использовали весы с погрешностью не более 0,001 г, также применяли разновесы, имеющие плотность не менее 7 г/см³, и емкость с жидкостью для погружения в нее образца с помощью корзины или проволоки из нержавеющей стали. В сосуд наливали деионизированную воду, предварительно дегазированную, в которую добавляли несколько капель вещества для улучшения смачиваемости. Плотность воды определяли согласно установленной температуре в помещении, измеренной с погрешностью до ± 1 °C (см. таблицу).

Образец помещали в корзину или подвешивали на проволоке и погружали в емкость с деионизированной водой. Образец должен быть полностью погружен в воду на глубину не менее 15 мм от его поверхности. Кроме того, не допускается образование пузырьков воздуха на образце. С целью удаления пузырьков образец предварительно погружали в жидкость. Погрешность взвешивания образца в воде должна быть $\pm 0,001$ г.

Плотность воды в зависимости от температуры в помещении

Температура		Плотность, г/см ³
К	°С	
288,0	15,0	0,9982
289,0	16,0	0,9978
290,0	17,0	0,9976
291,0	18,0	0,9975
292,0	19,0	0,9973
293,0	20,0	0,9971
294,0	21,0	0,9969
295,0	22,0	0,9966
296,0	23,0	0,9964
297,0	24,0	0,9962
298,0	25,0	0,9959
299,0	26,0	0,9957
300,0	27,0	0,9954
301,0	28,0	0,9951
302,0	29,0	0,9948
303,0	30,0	0,9945

Наиболее точным из применяемых методов измерений теплопроводности и температуропроводности является универсальный практически для всех классов материалов метод «лазерной вспышки», используемый в широком диапазоне температур – от 75 до 2800 К (ASTM E 1461–01, СТП 1-595-4-234–88) [12]. Этот метод особенно удобен из-за небольших размеров и простой геометрической формы образца, быстроты и простоты измерений (на одном приборе), а также подходит для измерения материалов, имеющих значительный диапазон значений температуропроводности в широком диапазоне температур.

Методика измерений охватывает определение температуропроводности и теплопроводности в первую очередь однородных изотропных твердых непрозрачных материалов, с особыми мерами предосторожности может использоваться для частично или полностью прозрачных материалов, а также применяется для получения приемлемых результатов и на пористых образцах. Поскольку величина пористости, форма, размеры и параметры пор влияют на температуропроводность, то следует проявлять крайнюю осторожность при анализе результатов.

Данная методика измерений применяется и для определения температуропроводности композиционных материалов. При существенной неоднородности и анизотропии, присутствующей в материале, результаты температуропроводности, полученные с помощью этого метода, могут иметь значительную погрешность. Тем не менее такие данные (при отсутствии абсолютной точности) полезны для сравнения материалов однотипной структуры. Особую осторожность необходимо проявлять при оценке теплопроводности, определяемой по величине температуропроводности, так как для композитов модель теплового потока существенно отличается от одноосного материала. Защитная камера с держателем образца, оснащенная печью или криостатом с системой управления и контроля, необходима для измерения температуропроводности образца выше и ниже комнатной температуры. Камера оснащена системой напуска инертного газа и вакуумирования, прозрачными окнами для прохождения излучения вспышки от источника и отведения излучения для оптического детектирования повышения температуры на задней поверхности образца. Кроме того, следует обеспечить защиту датчика температуры от прямого воздействия энергии излучения лазера

с использованием соответствующих диафрагм. Применяемые электронные фильтры и диафрагмы должны быть исправны и не должны искажать форму термограммы, а оптический датчик температуры должен быть юстирован по центру задней поверхности образца и защищен от энергии лазерного импульса для предотвращения повреждения или искажения термограммы. Однако, несмотря на применение диафрагмы, часть излучения энергии пучка может пройти над краями образца и попасть на датчик температуры.

Значение температуропроводности a рассчитывают, исходя из толщины образца и времени, необходимого для достижения на его задней поверхности температуры определенного процентного роста от максимального значения. Температуропроводность образца определяют в диапазоне температур – при повторении измерений при любой заданной температуре, и рассчитывают из выражения

$$a = \frac{1,38 \cdot L^2}{\pi^2 \cdot \tau_{1/2}} \quad (1)$$

или

$$a = 0,1388 \frac{L^2}{\tau_{1/2}}, \quad (2)$$

где $\tau_{1/2}$ – время, в течение которого температура на задней поверхности образца достигает половины своего максимального значения; L – толщина образца, мм.

Точность результатов измерений зависит от соответствия между математической и экспериментальной моделями [13, 14].

Измерения ТКЛР осуществляли по ASTM E228, ASTM E831, СТП 1-595-17-374–98 на dilatометре DIL 402 C (фирма Netzsch, Германия) [15, 16] с использованием метода определения изменения длины твердого образца при тепловом расширении относительно деталей, выполненных из кварцевого стекла. Образец помещали в держатель между неподвижной опорой и толкателем, осуществляющим передачу его удлинения индуктивному датчику перемещений, который размещен в части конструкции, не подвергающейся нагреву и термостатируемой водой постоянной температуры, подаваемой из термостата. Измерения ТКЛР проводили в два этапа.

Первый этап заключался в измерении значений ТКЛР материала измерительной системы с использованием эталона ТКЛР из монокристаллического оксида алюминия в диапазоне температур от 20 до 400 °С. На данном этапе определяли ТКЛР опоры и толкателя из кварца, которые могут измениться после многократных нагревов.

На втором этапе производили нагрев самого образца при тех же условиях, что и на первом этапе. Главное требование к образцам – плоская поверхность торцов должна быть перпендикулярна продольной оси образца. Измерения ТКЛР проводили на образцах длиной 20 мм и диаметром 4 мм в инертной среде (Ar) с продувкой 50 мл/мин и скоростью нагрева 5 К/мин.

Результаты и обсуждение

Микроструктура исходных порошков представлена на рис. 1. Как видно, частицы порошка алюминиевого сплава имеют глобулярную форму, частицы порошка карбида кремния – чешуйчатые.

Измерение теплоемкости (c_p , Дж/(г·К)) проводили с постоянным нагревом образца со скоростью 3 К/мин в инертной среде (Ar) в диапазоне температур от 20 до 400 °С [17]. Результаты получены в пределах погрешности и описаны уравнением регрессии

$$c_p(T) = 0,668 + 1,67 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,81 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \quad (3)$$

где $20 \leq T \leq 400$, °С.

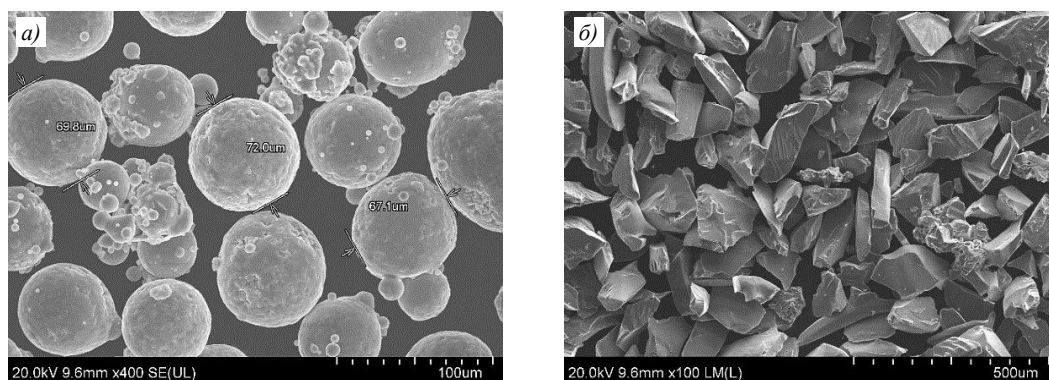


Рис. 1. Микроструктура исходных компонентов порошков алюминиевого сплава марки АК9ч (а) и карбида кремния марки F220 (б)

Теплопроводность МКМ определена по уравнению

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot d, \quad (4)$$

где λ – теплопроводность, Вт/(м·К); a – температуропроводность, м²/с; d – плотность, г/см³.

Погрешность измерения температуропроводности составила не более 3%.

Теплопроводность композиционного материала представлена на рис. 2 и выражена уравнениями регрессии (3) и (4) с квадратическим средним отклонением <0,2% от результатов уравнения (4). Теплопроводность для материала с вакуумным отжигом составит:

– при температуре 590±5 °С

$$\lambda = 114 - 0,137 \cdot T - 7,71 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 7,68 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 9,35 \cdot 10^{-10} \cdot T^4; \quad (5)$$

– при температуре 630±5 °С

$$\lambda = 127 - 0,149 \cdot T + 7,14 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1,82 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 2,08 \cdot 10^{-10} \cdot T^4. \quad (6)$$

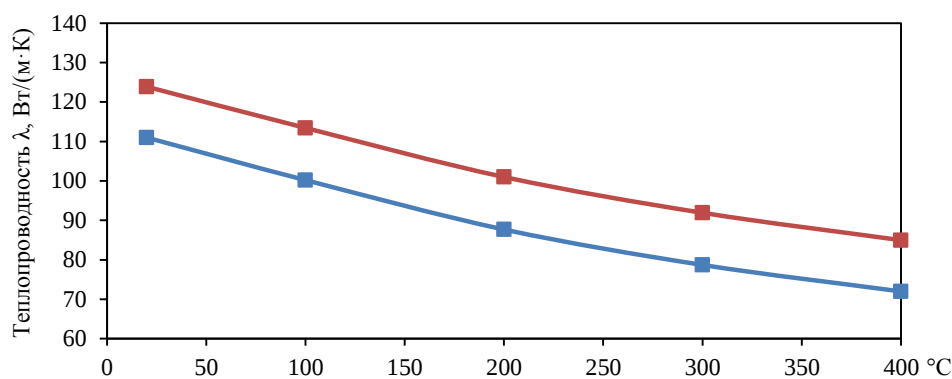


Рис. 2. Теплопроводность композиционного материала с вакуумным отжигом при температурах 590±5 (■) и 630±5 °С (■) в диапазоне температур от 20 до 400 °С

Определение плотности при температуре 20 °С композиционного материала на основе алюминиевого сплава марки АК9ч системы Al–Si–Mg с содержанием 69±1% (объемн.) порошка карбида SiC с вакуумным отжигом при температурах 590±5 и 630±5 °С [11] проводили методом гидростатического взвешивания с использованием весов GR-200 (компания AND, Япония). Результаты измерения плотности МКМ с различным вакуумным отжигом:

Вакуумный отжиг при температуре, °С	Плотность, г/см ³
590±5	2,91–2,88
630±5	2,94–2,91

Измерения ТКЛР композиционного материала системы Al–Si–Mg с содержанием $69\pm 1\%$ (объемн.) порошка карбида кремния с вакуумным отжигом при температурах 590 ± 5 и 630 ± 5 °C проводили в диапазоне температур от 20 до 400 °C [18].

Определение среднего значения ТКЛР композитов выполняли при нагревании в инертной среде (Ar) со скоростью 5 К/мин в диапазоне температур от 50 до 400 °C на dilatометре DIL 402 C (компания Netzsch, Германия) (рис. 3).

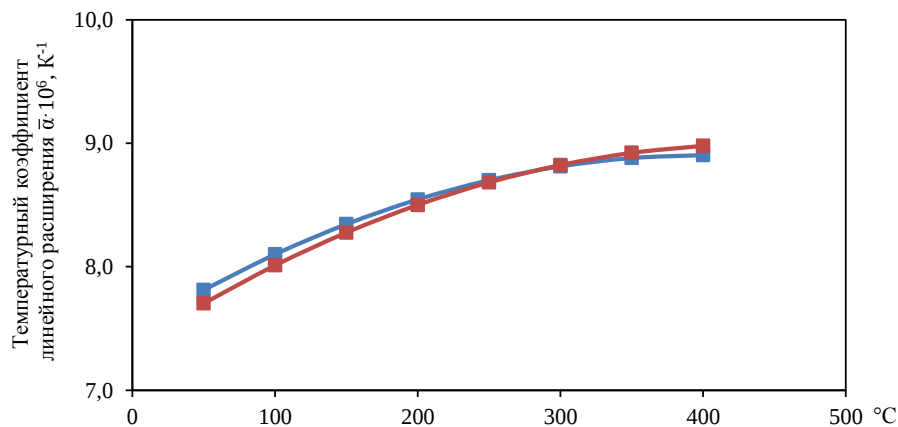


Рис. 3. Температурный коэффициент линейного расширения композиционного материала с вакуумным отжигом при температурах 590 ± 5 (■) и 630 ± 5 °C (■) в диапазоне температур от 50 до 400 °C

Результаты измерения ТКЛР исследованных МКМ в диапазоне температур от 50 до 400 °C с различным вакуумным отжигом описаны следующими уравнениями регрессии:

– при температуре 590 ± 5 °C

$$\bar{\alpha} \cdot 10^6 = 7,43 + 8,63 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,73 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 7,37 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 9,09 \cdot 10^{-11} \cdot T^4; \quad (7)$$

– при температуре 630 ± 5 °C

$$\bar{\alpha} \cdot 10^6 = 7,41 + 5,39 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,37 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 8,54 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 1,06 \cdot 10^{-10} \cdot T^4, \quad (8)$$

где $50 \leq T \leq 400$, °C; $\bar{\alpha}$ – среднее значение ТКЛР в диапазоне температур от 50 до T_i , °C.

Заключения

Проведенные исследования влияния вакуумного отжига на теплофизические характеристики МКМ показали, что повышение температуры вакуумного отжига приводит к увеличению теплопроводности МКМ на 10–15%, что связано с увеличением плотности и, как следствие, уменьшением пористости в материале. Изменения ТКЛР независимо от температуры вакуумного отжига не происходило.

Таким образом, теплофизические характеристики МКМ системы Al–SiC зависят от структурных особенностей материала, формирующихся как при изготовлении МКМ, так и при последующей его термической обработке.

Библиографический список

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. Каблов Е.Н., Чибиркин В.В., Вдовин С.М. Изготовление, свойства и применение теплоотводящих оснований из ММК Al–SiC в силовой электронике и преобразовательной технике // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 20–23.

4. Няфкин А.Н., Лощинин Ю.В., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Исследование влияния фракционного состава карбида кремния на теплопроводность композиционного материала на основе алюминиевого сплава // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №11 (83). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-53-59.
5. Berezhnoy V.L. Technological principles of maximizing strength in the case of production of press quenched Al–Mg–Si alloy extrusions // *Light Metal Age*. 2000. Vol. 58. No. 5–6. P. 46–53.
6. Igarashi T. Characteristics of the flow around a square prism // *Bulletin of Journal Series C Mechanical Systems*. 1984. Vol. 27. Issue 231. P. 1858–1865. DOI: 10.1299/jsme1958.27.1858.
7. Crowe C.R., Hasson D.F. Strength Metals and Alloys // *Proceedings of the 6th International Conference on Industrial Engineering (Melbourne, Aug. 16–20, 1982)*. 1982. Vol. 2. P. 859–862.
8. ГОСТ Р 8.777–2011. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения. М.: Стандартинформ, 2019. 8 с.
9. ГОСТ Р 22309–2015 (ИСО 22309–2011). Государственная система обеспечения единства измерений. Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектроскопии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше. М.: Стандартинформ, 2015. 19 с.
10. ГОСТ 18898–89 (ИСО 2738–87). Изделия порошковые. Методы определения плотности, содержания масла и пористости. М.: Изд-во стандартов, 1990. 10 с.
11. ASTM E 1461–01. Standard test method for thermal diffusivity of solids by the flash method. 2001. P. 1–13. DOI: 10.1520/E1461-01.
12. Xue J., Taylor R. An evaluation of specific heat measurement methods using the laser flash technique // *International Journal of Thermophysics*. 1993. Vol. 14. No. 2. P. 313–320.
13. ГСССД 65–84. Корунд синтетический. Изобарная теплоемкость в диапазоне температур 4–2300 К. М.: Изд-во стандартов, 1985. 6 с.
14. ASTM E228. Standard test method for linear thermal expansion of solid materials with a push-rod dilatometer. 2017. P. 1–10. DOI: 10.1520/E0228-17.
15. ASTM E831. Standard test method for linear thermal expansion of solid materials by thermomechanical analysis. 2019. P. 1–5. DOI: 10.1520/E0831-19.
16. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity // *Journal of Applied Physics*. 1961. No. 32. P. 1679–1684.
17. Няфкин А.Н., Шавнев А.А., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Исследование влияния размера частиц карбида кремния на температурный коэффициент линейного расширения композиционного материала на основе алюминиевого сплава // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2020. №2 (86). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-41-49.
18. Огородов Д.В., Трапезников А.В., Попов Д.А., Пентюхин С.И. Развитие литейных алюминиевых сплавов в ВИАМ (к 120-летию со дня рождения И.Ф. Колобнева) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №2 (50). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-12-12.

УДК 669.018.95

А.Н. Жабин¹, А.Н. Няфкин¹, В.М. Серпова¹, Е.И. Краснов¹

МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-68-75

Представлен обзор научно-технической литературы в области наиболее применяемых методов физического осаждения из газовой фазы для изготовления металлических композиционных материалов (МКМ), армированных волокнами карбида кремния. Кратко рассмотрены наиболее распространенные методы твердофазной технологии изготовления МКМ, а подробно – методы электронно-лучевого осаждения и магнетронного распыления матричного титанового сплава на волокна карбида кремния. Исследована морфологическая структура поверхности осажденного матричного сплава на волокнах, полученного разными методами.

Ключевые слова: металлический композиционный материал, магнетронное распыление, электронно-лучевое осаждение, волокна карбида кремния, композиционный материал, волокно, карбид кремния, физическое осаждение из газовой фазы.

A.N. Zhabin¹, A.N. Nyafkin¹, V.M. Serpova¹, E.I. Krasnov¹

METHODS OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION FOR THE MANUFACTURE OF METAL MATRIX COMPOSITES (review)

A review of the scientific and technical literature in the field of the most used methods of physical vapor deposition for the manufacture of metal matrix composites (MMCs) reinforced silicon carbide fibers is presented. The most widespread methods of solid-phase technology for the manufacture of MMCs are briefly considered, and methods of electron-beam deposition and magnetron sputtering of a matrix titanium alloy on silicon carbide fibers are discussed in detail. The morphological structure of the surface of the deposited matrix alloy on fibers, obtained by different methods, is investigated.

Keywords: metal matrix composite, magnetron sputtering, electron beam deposition, silicon carbide fibers, composite material, fiber, silicon carbide, physical vapor deposition.

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 аэрокосмической промышленности связано с созданием новых конструкционных материалов, к эксплуатационным характеристикам которых выдвигаются повышенные требования [1–3].

Одними из перспективных конструкционных материалов, имеющих потенциал для удовлетворения таких требований, являются волокнистые металлические композиционные материалы (МКМ), в частности МКМ на основе титановых и интерметаллидных матриц, армированные высокопрочными керамическими волокнами

карбида кремния. Такие материалы обладают высокими удельной прочностью, жесткостью, сопротивлением к распространению трещин при статических и динамических нагрузках, а также стабильностью свойств при температурах до 800 °С. В настоящее время существуют разные технологии изготовления МКМ на основе титановых и интерметаллидных матриц, армированных высокопрочными керамическими волокнами карбида кремния.

Технология послойной укладки чередующихся слоев армирующего волокна и матрицы в виде фольги считается одним из наиболее удобных способов изготовления МКМ. Однако данный метод имеет некоторые ограничения, связанные с технологическими трудностями получения тонкой фольги. Кроме того, изготовление фольги из хрупких матричных материалов сопряжено с образованием микротрещин и ее неравномерностью по толщине.

Технология газоплазменного напыления, заключающаяся в напылении расплавленного материала матрицы на армирующую подложку, обеспечивает высокие скорости изготовления. Однако данный метод требует, чтобы матричный материал находился в форме порошка или проволоки, что в сочетании с высокими температурами осаждения приводит к повышенному загрязнению, возникающему из-за временного присутствия в материале органического связующего. Основными недостатками этой технологии являются растрескивание из-за большого различия температурных коэффициентов линейного расширения волокна и матричного сплава и усадочная пористость [4–7].

В последнее время для получения МКМ на основе титановых и интерметаллидных матриц, армированных высокопрочными керамическими волокнами карбида кремния, применяют технологии физического осаждения из газовой фазы, являющиеся промежуточной стадией технологического процесса изготовления монолитного МКМ. К наиболее распространенным методам такой технологии относят электронно-лучевое осаждение и магнетронное распыление, которые применяются для нанесения на волокна матричного сплава и являются более перспективными по ряду причин. Во-первых, возможно получать МКМ с различным объемным содержанием армирующих волокон и равномерным распределением их в объеме материала, поскольку толщина покрытия матрицы регулируется технологическими параметрами процесса физического осаждения из газовой фазы. Во-вторых, применение данных технологий устраняет необходимость получения матричного материала в виде фольги, порошков, проволоки и, следовательно, обеспечивает неотъемлемое преимущество при использовании труднообрабатываемых матричных сплавов. Кроме того, эту технологию легко адаптировать для получения межфазных покрытий между волокном и матрицей [8–12].

Таким образом, целью данной работы является анализ научно-технической литературы в области наиболее применяемых методов физического осаждения из газовой фазы для изготовления МКМ, армированных волокнами карбида кремния.

Преимущества и недостатки электронно-лучевого осаждения и магнетронного распыления

Для нанесения на волокна матричного сплава применяют наиболее распространенные методы физического осаждения из газовой фазы – электронно-лучевое осаждение и магнетронное распыление.

В таблице приведены технологические особенности методов магнетронного распыления и электронно-лучевого осаждения матричного сплава на волокна карбида кремния [10].

**Технологические особенности методов магнетронного распыления
и электронно-лучевого осаждения матричного сплава на волокна карбида кремния [10]**

Метод нанесения	Размеры катодов, мм	Толщина покрытия, мкм	Температура нанесения, °С	Время нанесения, мин	Содержание кислорода, ppm
Электронно-лучевое осаждение	50	30	740–790	6–8	1800
Магнетронное распыление	200×88	30	550–600	20–40	1300

Из данных таблицы видно, что при получении одной и той же толщины покрытия матричного сплава на волокнах карбида кремния метод электронно-лучевого осаждения, по сравнению с методом магнетронного распыления, характеризуется непродолжительным временем осаждения (от 5 до 10 мин), повышенной температурой нанесения матричного материала на волокна, что связано с разными принципами нанесения матричного материала.

Метод электронно-лучевого осаждения основан на принципе испарения материала мишени-анода за счет воздействия на него потока электронов, эмитируемого катодом электронно-лучевого испарителя. Поток электронов фокусируется на мишени при помощи магнита, электронный луч нагревает мишень до температуры плавления, а затем наблюдается испарение матричного сплава. В результате увеличиваются скорости осаждения.

При магнетронном распылении осаждение происходит за счет распыления поверхности катода-мишени в результате бомбардировки ионами рабочего газа, которые образуются в плазме аномального тлеющего разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях, и формирования потоков атомов материала мишени в направлении поверхности волокна. Локализация электронов вблизи мишени предотвращает бомбардировку волокна, что снижает температуру процесса и радиационные дефекты в создаваемых структурах.

Электронно-лучевое осаждение позволяет реализовывать высокие скорости испарения тугоплавких металлов, получать высокую степень чистоты и однородности осаждаемого покрытия и увеличивать его толщину. Магнетронное распыление в свою очередь позволяет получать равномерное покрытие по толщине на большой площади с высокой скоростью распыления при низком напряжении и небольшом давлении рабочего газа.

Одной из важных отличительных особенностей рассматриваемых методов является то, что для проведения осаждения матричного материала на волокна карбида кремния методом электронно-лучевого осаждения требуются более высокие температуры испарения, по сравнению с температурами, используемыми при применении метода магнетронного распыления. И это следует учитывать, поскольку значения температуры процесса осаждения ограничены 800 °С, так как при температуре, превышающей данную, происходит реакция между матричным титановым сплавом и волокном карбида кремния [10], что приводит к деградации волокна и снижению его прочности.

Существенное влияние на морфологическую структуру поверхности осажденного слоя матричного материала на волокна карбида кремния и однородность по толщине оказывает метод физического осаждения из газовой фазы.

На рис. 1 представлена микроструктура осажденного матричного титанового сплава на волокна карбида кремния различными методами. При осаждении методом магнетронного распыления наблюдается мелкошероховатая поверхность (рис. 1, а), при этом могут присутствовать отдельные зерна в виде вкраплений (рис. 1, б). При осаждении электронно-лучевым методом наблюдается укрупнение зерна (рис. 1, в).

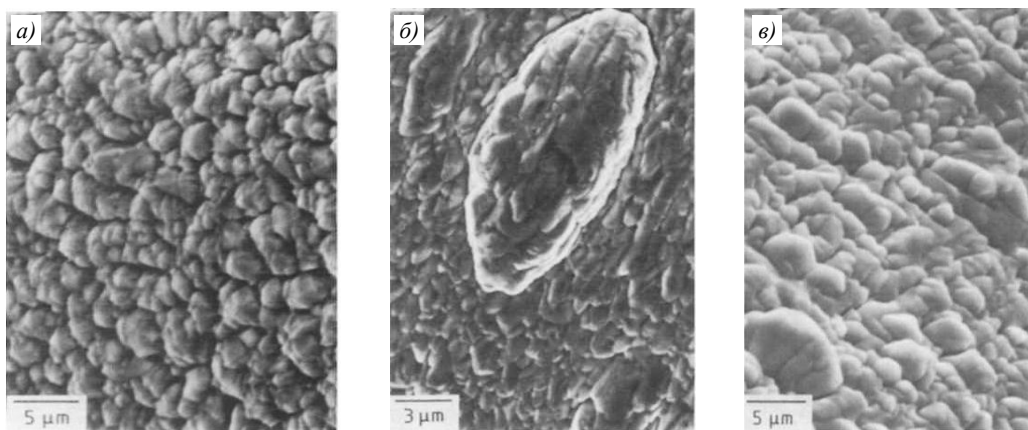


Рис. 1. Микроструктура осажденного матричного слоя на волокна карбида кремния, полученная методами магнетронного распыления (*а, б*) и электронно-лучевого осаждения (*в*) [10]

Отмечается, что при применении в технологическом процессе изготовления МКМ стадии физического осаждения из газовой фазы структура матрицы монолитного МКМ представляет собой мелкие глобулярные зерна. Причем при использовании метода электронно-лучевого осаждения наблюдаются более крупные зерна, по сравнению со структурой, полученной с помощью метода магнетронного распыления (рис. 2). Авторы работы [10] объясняют различие в размере зерна при применении двух способов осаждения различной структурой зерна титанового сплава, напыленного на волокно.

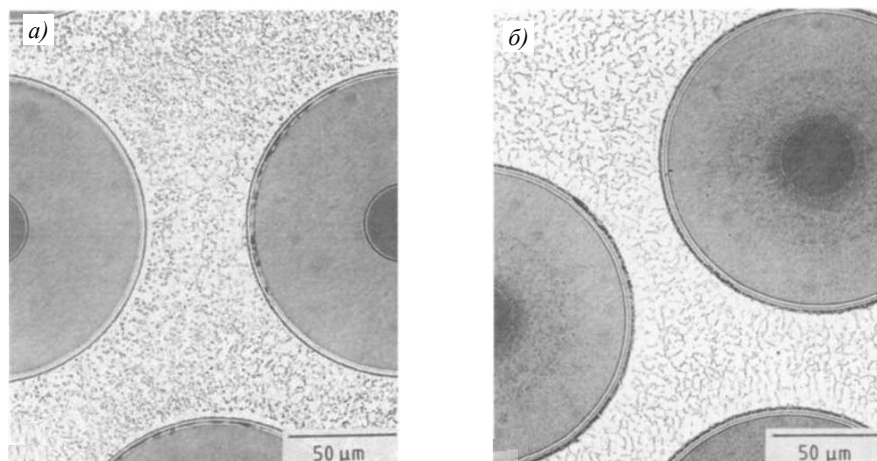


Рис. 2. Микроструктура монолитного металлического композиционного материала, полученная с применением методов магнетронного распыления (*а*) и электронно-лучевого осаждения (*б*) [10]

На рис. 3 представлена микроструктура волокна карбида кремния с осажденным матричным титановым сплавом, а также показано распределение химических элементов матричного титанового сплава в осажденном слое.

Химический состав матричного слоя соответствует химическому составу осажденного матричного титанового сплава. Реакции между волокном и матричным слоем не наблюдается. Толщина покрытия равномерна во всех направлениях. Микроструктура осажденного матричного слоя представляет собой столбчатые кристаллиты, размер которых определяется технологическими параметрами магнетронного распыления. Морфологическая структура осажденного матричного титанового слоя представляет собой области в виде холмоподобных образований, форма которых изменяется от крупных комочков к более мелким (рис. 4, *а*). Ширина столбчатых кристаллов составляет $\sim(3-4)$ мкм, что характерно для плотного осажденного

матричного слоя (рис. 4, б–г) [9, 11]. Причем микроструктура матричного сплава в монолитном МКМ после процесса магнетронного распыления и последующего горячего изостатического прессования представляет собой аморфную фазу.

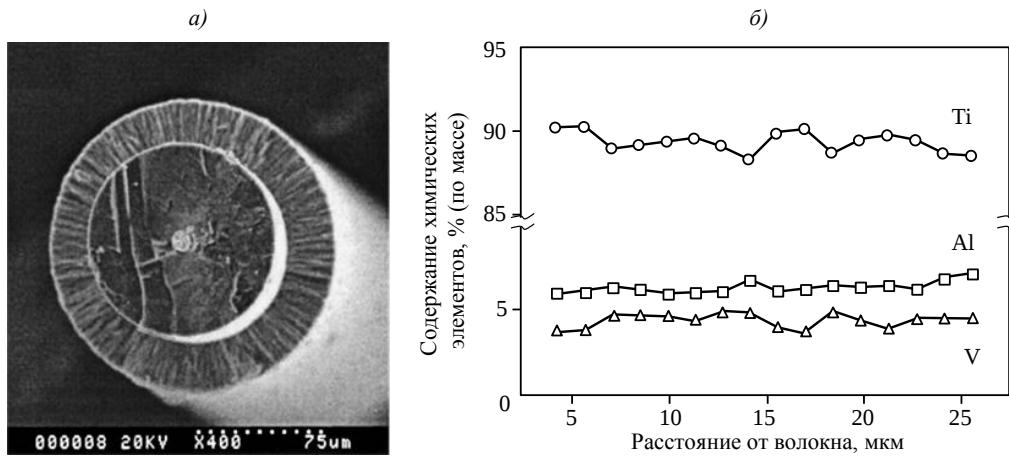


Рис. 3. Микроструктура волокна карбида кремния с осажденным матричным титановым сплавом (а) и распределение химических элементов в матричном слое (б) [9]

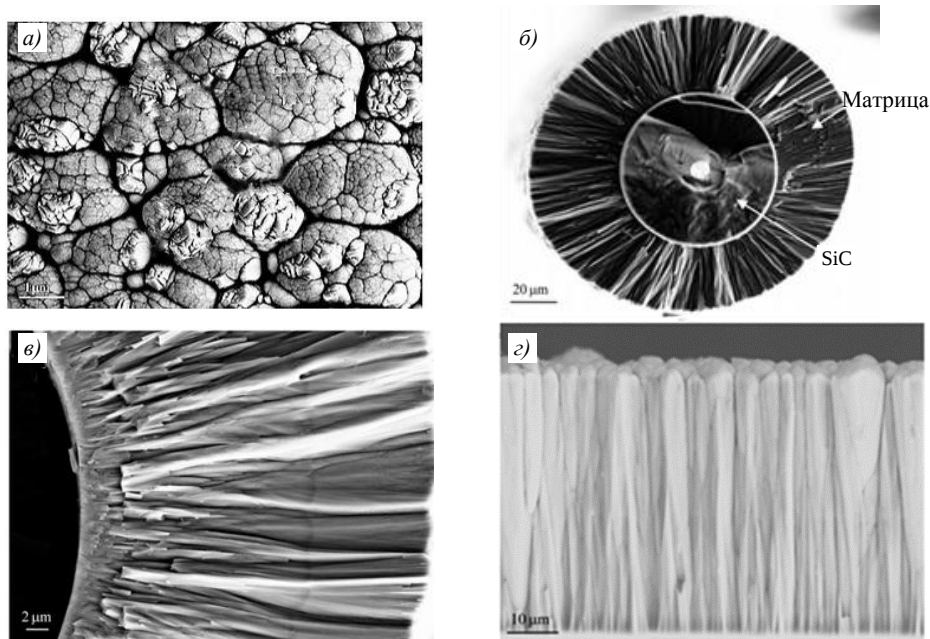


Рис. 4. Морфологическая структура конечной матрицы (а) на поверхности в радиальном (б, в) и осевом (г) направлениях [11]

В работе [10] сравнивают химический состав матричного слоя на волокнах карбида кремния, осажденного методами магнетронного распыления и электронно-лучевого осаждения. На рис. 5 представлена концентрация алюминия (Al) и ванадия (V) в матрице композиционного материала (КМ), полученной методом напыления и электронно-лучевым осаждением для титанового сплава состава Ti–6Al–4V.

Из рис. 5 видно, что при применении метода магнетронного распыления химический состав матричного титанового сплава соответствует химическому составу осажденного матричного титанового сплава и находится в его диапазоне. При использовании метода электронно-лучевого осаждения в матричном титановом сплаве наблюдается более низкая концентрация алюминия по сравнению с химическим составом катода, при этом концентрация ванадия практически такая же.

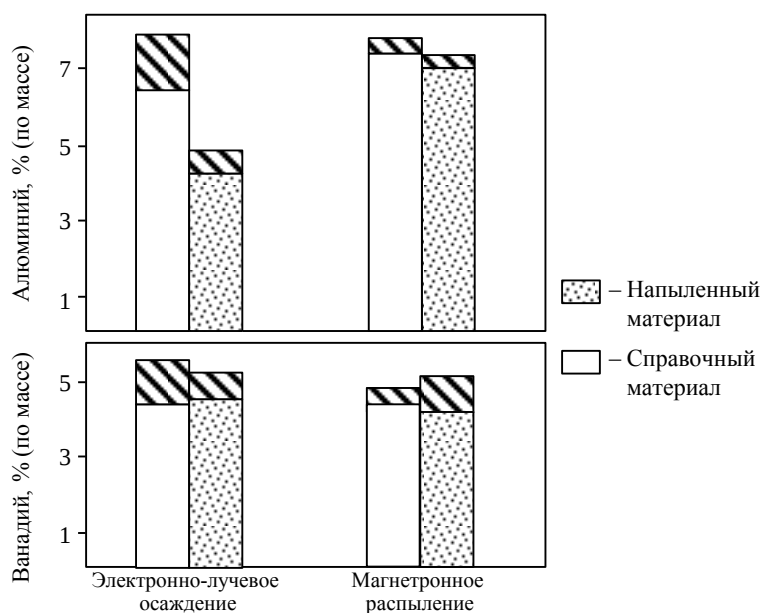


Рис. 5. Концентрация алюминия и ванадия в матрице монолитного композиционного материала, полученной методом магнетронного распыления и электронно-лучевого осаждения (заштрихованная область показывает стандартное отклонение результатов) [10]

В работе [11] проведено исследование зависимости скорости осаждения матричного титанового сплава состава Ti-6Al-4V на волокна карбида кремния от давления аргона (Ar) и мощности его распыления по методу магнетронного распыления. Скорость осаждения сначала увеличивается, а затем уменьшается с увеличением давления Ar и/или мощности его распыления (рис. 6). Во время осаждения при распылении более высокая мощность распыления означает, что большее количество химических элементов будет выбрасываться из мишени ионами Ar^+ с более высокой энергией. Однако, если мощность слишком высока, скорость осаждения будет уменьшаться. При этом значительная часть электронов в виде элементов матричного сплава будет отскакивать от поверхности волокна из-за его высокой энергии. Чем выше давление аргона, тем больше элементов окажется вне цели, потому что больше ионов Ar^+ бомбардирует цель, что увеличивает скорость осаждения [11].

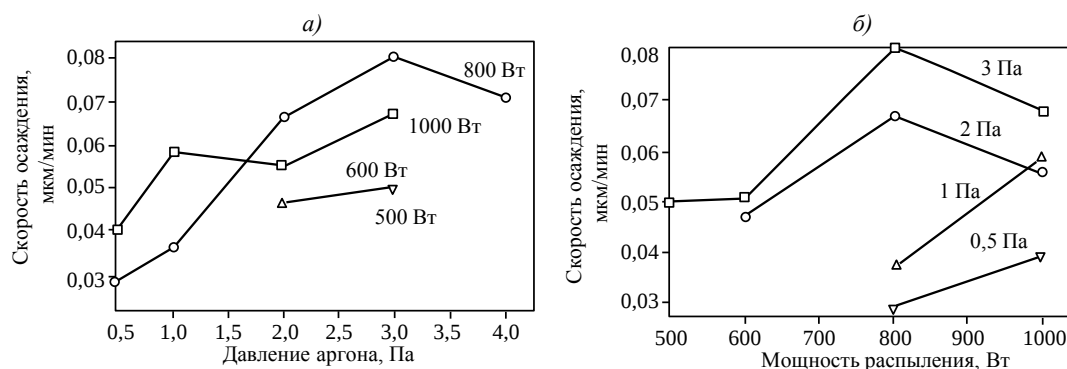


Рис. 6. Зависимости скорости осаждения от давления аргона (а) и мощности его распыления (б) [11]

В других работах [12, 13] проводили исследования при различных параметрах нанесения матричного сплава на волокна карбида кремния методом магнетронного распыления. Отмечается, что полученное волокно с нанесенным матричным сплавом

можно подвергать термообработке. Это позволяет получать КМ с повышенными механическими характеристиками.

Значительное преимущество метода электронно-лучевого осаждения заключается в возможности получения как монослоев, так и монолитного МКМ [14, 15].

Основные аспекты при формировании МКМ – обеспечение равномерного распределения армирующих волокон в матричном сплаве и возможность нанесения практически любого матричного сплава [16].

В технологиях физического осаждения из газовой фазы важными являются исследования морфологических характеристик покрытий матричного сплава, осажденных на волокна карбида кремния, где образуются столбчатые кристаллиты с мелкими равномерными зернами [17, 18].

Применение технологий физического осаждения из газовой фазы при получении МКМ не является экономически выгодным процессом из-за низких скоростей распыления матричного сплава на волокна. При электронно-лучевом осаждении наблюдают большие скорости осаждения, по сравнению с методом магнетронного распыления. При этом данный способ ограничен использованием низколегированных сплавов. Это связано с тем, что для распыления высоколегированных сплавов требуются катоды нескольких составов, что приводит к несоответствию химического состава осажденного слоя химическому составу матричного сплава. Следует отметить, что магнетронное распыление не ограничивает химический состав катодов.

Таким образом, метод магнетронного распыления обладает высокой скоростью распыления при невысоких значениях вакуума (0,1–1 Па) и давления рабочего газа, отсутствием перегрева катодов, малой степенью загрязнений материала и возможностью получать равномерные по толщине покрытия. Метод электронно-лучевого осаждения также обладает высокой скоростью осаждения, но имеет высокую степень чистоты и однородности осаждаемого покрытия при сверхвысоких значениях вакуума (до 10^{-8} Па). Основным преимуществом данных методов является достижение равномерного распределения волокон без соприкосновения между собой в объеме КМ. Кроме того, объемная доля волокна в МКМ контролируется толщиной покрытия. Тем не менее осаждаемые покрытия с помощью магнетронного распыления обеспечивают дополнительную универсальность, т. е. подходят для нанесения in-situ межфазных покрытий на волокна перед осаждением матричных сплавов.

Заключения

Обзор научно-технической литературы показал, что для изготовления волокнистых КМ применяют методы твердофазной технологии, а также методы физического осаждения из газовой фазы.

Для получения покрытия из матричного сплава на поверхности волокна карбида кремния используют методы либо электронно-лучевого осаждения, либо магнетронного распыления. Применение этих технологий позволяет получать мелкозернистую структуру матрицы, а также равномерное распределение волокон в КМ.

Показана морфологическая структура поверхностей наносимых покрытий с равномерным образованием столбчатых кристаллитов, размер которых связан с параметрами распыления.

При выборе способа нанесения покрытия необходимо учитывать его достоинства и недостатки, а также руководствоваться видом получаемого полуфабриката. Способ осаждения матричного сплава на волокна должен обеспечивать возможность контроля объемного содержания волокна в КМ, равномерного распределения волокон в объеме матричного сплава, а также соответствие химического состава осажденного слоя и матричного сплава.

Библиографический список

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. Каблов Е.Н. Без новых материалов нет будущего // *Металлург*. 2013. №12. С. 4–8.
4. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
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: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
6. Чубаров Д.А., Будиновский С.А., Смирнов А.А. Магнетронный способ нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 23–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-23-30.
7. Серпова В.М., Косолапов Д.В., Жабин А.Н., Шавнев А.А. Методы формирования полуфабрикатов для изготовления волокнистых металлических композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2017. №7 (55). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-8-8.
8. Subramanian P.R., Krishnamurthy S., Keller S.T., Mendiratta M.G. Processing of continuously reinforced Ti-alloy metal matrix composites (MMC) by magnetron sputtering // *Materials Science and Engineering, A*. 1998. Vol. 244. P. 1–10.
9. Ma Z., Yang Y., Du J. et al. The effect of magnetron sputter parameter on fiber coating character // *Materials Letters*. 2004. Vol. 58. P. 2118–2121.
10. Leucht R., Dudek H.J. Properties of SiC-fibre reinforced titanium alloys processed by fibre coating and hot isostatic pressing // *Materials Science and Engineering, A*. 1994. Vol. 188. P. 201–210.
11. Zhang W., Yang Y.Q., Zhao G.M. et al. Microstructure evolution of TiAl matrix in the process of magnetron sputtering and hot isostatic pressing for fabricating TiAl/SiC_f composites // *Intermetallics*. 2013. Vol. 39. P. 5–10.
12. Xu K., Yumin W., Qing Y. et al. Enhanced effect of matrix growth texture on the longitudinal modulus of a titanium matrix composite prepared from magnetron sputtering // *Materials Letters*. 2019. Vol. 245. P. 37–40.
13. Rastogi R.S., Pourrezaei K. Deposition, characterization, thermo-chemical compatibility and failure analysis of multi-layer coated silicon-carbide fiber-reinforced metal-matrix composites // *Journal of Materials Processing Technology*. 1994. Vol. 43. P. 89–107.
14. Zhang R., Zhang Y., Liu Q. et al. Effect of a ductility layer on the tensile strength of TiAl-based multilayer composite sheets prepared by EB-PVD // *Materials Characterization*. 2014. Vol. 95. P. 157–163.
15. Movchan B.A., Lemkey F.D. Some approaches to producing microporous materials and coatings by EBPVD // *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 165. P. 90–100.
16. Wood M., Ward-Close M. Fibre-reinforced intermetallic compounds by physical vapour deposition // *Materials Science and Engineering, A*. 1995. Vol. 192–193. P. 590–596.
17. Chawla V., Jayaganthan R., Chawla A.K., Chandra R. Morphological study of magnetron sputtered Ti thin films on silicon substrate // *Materials Chemistry and Physics*. 2008. Vol. 111. P. 414–418.
18. Zhang H., Liu L., Pei Z. et al. An effective strategy towards construction of CVD SiC fiber-reinforced superalloy matrix composite // *Journal of Materials Science & Technology*. 2020. Vol. 49. P. 179–185.

УДК 678.84

А.М. Шестаков¹

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ-ПРЕКУРСОРОВ: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92

Представлены основные типы керамообразующих кремнийорганических полимеров, общие способы их синтеза и физико-химические свойства. Описаны способы формования, отверждения и пиролиза полимеров-прекурсоров и влияние параметров процессов на состав, структуру и свойства керамики. Отдельно рассмотрены модифицирующие наполнители для керамообразующих полимеров, цели и способы их введения в прекурсор, особенности переработки композиций и свойства полученных продуктов.

Ключевые слова: карбид кремния, карбонитрид кремния, керамика, кремнийорганические полимеры, наполнители, нитрид кремния, отверждение, пиролиз, термоокислительная устойчивость, формование.

A.M. Shestakov¹

CERAMICS BASED ON ORGANOSILICON POLYMERS-PRECURSORS: METHODS OF PREPARATION AND PROPERTIES (review)

The main types of preceramic organosilicon polymers, general methods of their synthesis and physical, and chemical properties are considered. Methods of shaping, curing and pyrolysis of polymers and the influence of process parameters on the composition, structure and properties of ceramics are described. Separately, the work considers modifying fillers for preceramic polymers, the goals and methods of their introduction into the polymer, the features of processing the compositions and the properties of the products obtained.

Keywords: silicon carbide, silicon carbonitride, ceramics, organosilicon polymers, fillers, silicon nitride, curing, pyrolysis, thermal oxidative stability, shaping.

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

Безоксидная керамика на основе соединений кремния, таких как карбид кремния (SiC), оксикарбид кремния (SiCO), нитрид кремния (Si₃N₄) и их производные (SiCN, SiAlON и др.), находит широкое применение, в том числе в изделиях авиационной и ракетно-космической техники, благодаря своим высоким термостойкости и хемостойкости, а также превосходным механическим и электрическим свойствам [1–11]. Другой тип керамики, содержащей кремний в своем составе, – силикатная (оксидная) керамика. Она применяется в промышленности в качестве диэлектриков и в медицинской практике для восстановления (замещения) поврежденных твердых тканей (биокерамика). Традиционные способы получения керамики на основе кремния, основные из которых твердофазный синтез и золь-гель технология, являются либо высокоэнергозатратными, либо трудоемкими с точки зрения обработки и формования готовых изделий. Так, в промышленности карбид кремния получают в результате твердофазной реакции нефтяного кокса с оксидом кремния (SiO₂), протекающей при температуре 2000 °С.

Порошок кремния реагирует с азотом с образованием α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 в атмосфере восстановителя при температуре $>1400^\circ\text{C}$. Золь-гель технология снижает энергозатраты производства, однако не облегчает процесс формования изделий [12, 13]. Такие материалы, как неорганические волокна, керамические защитные покрытия и керамические композиты, удобнее получать на основе керамообразующих полимеров-прекурсоров, используя следующие способы их переработки: литье под давлением, экструзия, прессование, пленочное литье, вытягивание волокон и др.

Кремнийорганические полимеры применяются для получения керамики в течение последних 50 лет [14]. В целом многостадийный процесс изготовления керамики на основе кремнийорганических полимеров включает последовательные стадии отверждения (межмолекулярной сшивки) и пиролиза полимера-прекурсора, а также кристаллизацию полученного керамического остатка. В начале 1970-х гг. уже получены первые неорганические волокна состава $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ на основе кремнийорганических полимеров [14]. В настоящее время наряду с керамикой бинарного состава (Si_3N_4 , SiC, BN, AlN) на основе полимеров-прекурсоров изготавливают керамику состава SiCO, SiCN, BCN, SiBCN, а также силикатную керамику [15, 16]. Интересен такой факт, что кремнийорганические полимеры могут являться источниками кремния, который, взаимодействуя с активными наполнителями, в процессе пиролиза образует силикатную керамику. Наполнители легче диспергируются в растворе кремнийорганического полимера, чем в твердых высоковязких системах, что в свою очередь облегчает диффузию и снижает, таким образом, энергию активации реакций, приводя к уменьшению температуры спекания.

Керамика, полученная на основе полимеров-прекурсоров (PD-керамика), обладает повышенными термомеханическими свойствами в отношении ползучести, окисления, кристаллизации и фазового разделения до температуры 1500°C и более. В частности, недавние исследования показали, что керамика состава SiBCN сохраняет свой состав и структуру в инертной среде вплоть до температуры 2200°C , что обусловлено, как полагают авторы работы [17], ее аморфной структурой и высокими значениями энергий активации процессов кристаллизации и твердофазных реакций нитрида кремния с углеродом.

В данной статье кратко представлена информация о типах и способах синтеза кремнийорганических полимеров, используемых в качестве прекурсоров керамики. Освещены необходимые процессы формования полимеров, отверждения, пиролиза и кристаллизации керамического продукта, а также влияние на структуру и свойства керамики процессов переработки полимеров-прекурсоров. Отдельно рассмотрено применение керамообразующих кремнийорганических полимеров в аддитивных технологиях производства («синтеза») изделий – методе трехмерной печати (3D-печати), а также свойства и возможные области использования керамики различного типа, полученной на основе полимеров-прекурсоров.

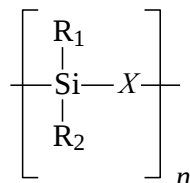
Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Керамообразующие (прекерамические) кремнийорганические полимеры

Молекулярная структура и тип прекерамического полимера-прекурсора влияют не только на состав, но и на число фаз, фазовое распределение и микроструктуру керамического продукта, полученного на его основе. Исходя из этого, весь комплекс химических и физических свойств PD-керамики можно варьировать в широком диапазоне путем выбора прекерамического полимера требуемого состава и молекулярной структуры. Таким образом, синтез прекерамических полимеров является одним из ключевых вопросов в области разработки PD-керамики [18].

Успехи в области получения кремнийсодержащей PD-керамики таких составов, как SiCO и SiCN, обусловлены наличием прочной химической связи между атомами кремния и углерода в молекулах кремнийорганических полимеров, препятствующей удалению углерода в виде низкомолекулярных углеводородов в процессе пиролиза в инертной среде. Следует отметить, что PD-керамика может быть получена при относительно низких температурах, так как процесс пиролиза, а следовательно, и превращение полимера в керамический продукт, как правило, полностью завершается при температуре, не превышающей 1100 °С.

Предельно упрощенно общая формула кремнийорганического полимера, пригодного для использования в качестве прекурсора PD-керамики, выглядит следующим образом:



При этом существует два основных элемента для молекулярного дизайна прекурсора керамического полимера: группа X в основной полимерной цепи и заместители (R_1 и R_2) при атомах кремния. Изменение группы X позволяет переходить к различным классам кремнийорганических соединений, например от полиорганосиланов ($X: Si$) к полиорганокарбосиланам ($X: CH_2$), полиорганосилоксанам ($X: O$), полиорганосилазанам ($X: NH$) и полиорганосилилкарбодиимидам ($X: [N=C=N]$). От типа функциональных групп (R_1, R_2) при атомах кремния зависят растворимость полимера, его химические, реологические свойства и термостойкость. Обычно заместителями являются водород либо органические алифатические и ароматические группы. Особое значение для успешной переработки кремнийорганического полимера в PD-керамику имеют его растворимость, термостойкость и зависимость вязкости раствора или расплава полимера от температуры. Кроме того, количество углерода, которое будет содержать в своем составе PD-керамика, в значительной степени зависит от типа органических заместителей (боковых групп) при атомах кремния в полимере.

Исходными веществами для синтеза большинства керамообразующих кремнийорганических полимеров являются органохлорсиланы общей формулы R_xSiCl_{4-x} (где $x=0-3$; R – органический заместитель) из-за их коммерческой доступности и относительно низкой стоимости (рис. 1).

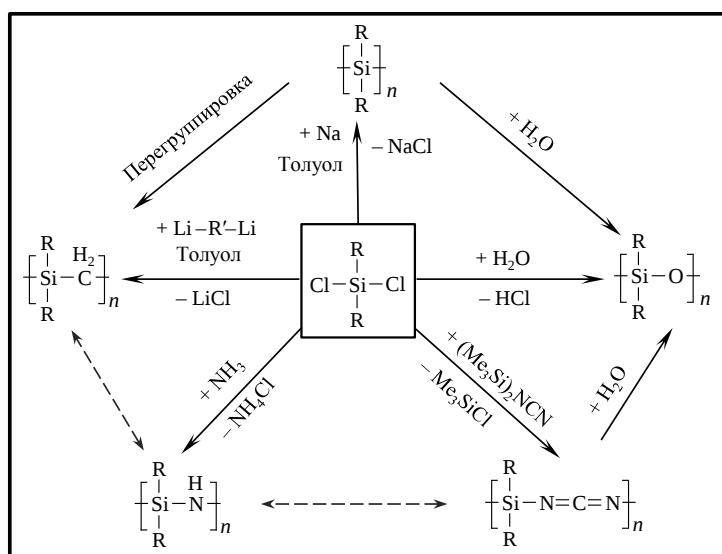


Рис. 1. Синтез керамообразующих кремнийорганических полимеров [18]

Одна из основных стадий процесса перехода от прекерамического полимера к PD-керамике – пиролиз полимера в контролируемой атмосфере, для успешного осуществления которого прекерамический полимер должен иметь: высокую молекулярную массу (для снижения потерь вещества в результате улетучивания низкомолекулярных компонентов); подходящие для формирования реологические свойства и реакционноспособные функциональные группы, необходимые для отверждения полимера.

Важной характеристикой PD-керамики является содержание свободного углерода (иногда достаточно высокое) в основной фазе на основе оксида или нитрида кремния, которое определяется типом органических боковых групп у атомов кремния в прекерамическом полимере. Рядом авторов [19, 20] высказано предположение, что наличие избытка углерода негативно отражается на механических свойствах керамики и ее термостойкости, в частности на устойчивости к кристаллизации и окислению. Однако в последние годы установлено, что в определенных условиях при высоком содержании углерода керамика составов SiCO и SiCN проявляет повышенную стойкость к кристаллизации и деструкции [18, 21, 22].

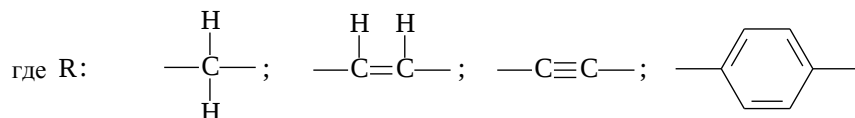
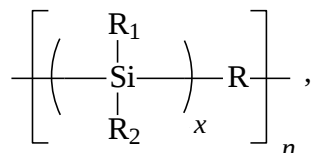
Полиорганосиланы

Полиорганосиланы – полимеры (олигомеры), основная цепь которых состоит из атомов кремния (связи Si–Si) с боковыми заместителями. Интерес к ним возник относительно недавно в связи с открытием их фотопроводимости, люминесценции и других свойств (наряду с высокой термостойкостью), обусловленных сопряжением химических σ -связей. Полиорганосиланы находят применение в качестве функциональных материалов, таких как полупроводники, фоторезисторы, а также как прекурсоры карбидокремниевой PD-керамики.

Первый синтез полидифенилсилана описан в работах [23, 24] и относится к 1921 г. Полимер синтезирован по реакции Вюрца из дифенилдихлорсилана в присутствии металлического натрия в толуоле. Позднее получен еще ряд гомо- и сополимеров аналогичной структуры. В настоящее время, несмотря на все достижения в области химии полисиланов, метод Вюрца остается наиболее широко используемым для синтеза полимеров такого типа. В работах [25, 26] предложен альтернативный способ синтеза полисиланов, основанный на каталитическом дегидрировании и олигомеризации гидросиланов в присутствии комплексов переходных металлов.

Полиорганокарбосиланы

Способ синтеза полиорганокарбосиланов из полиорганосиланов путем их термической перегруппировки предложен авторами в работе [27]. Приведем упрощенную общую формулу полиорганокарбосиланов, которые могут использоваться в качестве прекурсоров β -SiC-керамики:



В действительности полиорганокарбосиланы обладают более сложной (часто высокоразветвленной) структурой, содержат, наряду со связями Si–C, связи Si–Si и т. д. Структура полимера во многом определяет и выход керамического продукта.

Синтезированы полимеры, содержащие сопряженные π -связи, путем реакций термической циклополимеризации, полимеризации с раскрытием цикла и др., а также полимеры, содержащие атомы металлов (Hf, Ti, Zr, Al) [18]. Так, в работах [28–30] описан синтез и подробно изучены состав, особенности молекулярной структуры, свойства наногафний- и нанодирконийолигокарбосиланов, которые предназначены не только для получения керамики, но и для стабилизации ее высокопрочной ультрамелкодисперсной структуры при повышенных температурах.

Большой объем исследований проведен в области получения на основе полиорганосилоксанов неорганических карбидокремниевых волокон (SiC-волокон) [18].

Полиорганосилоксаны

Полиорганосилоксаны (силиконы) широко используются в качестве конструкционных материалов и герметиков. Они имеют достаточно низкую стоимость, в большом ассортименте представлены на рынке и обладают ценными химическими, физическими и электрическими свойствами. Основным методом синтеза полисилоксанов – гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов.

Авторами работ [31, 32] получен новый класс полиорганосилоксанов с высоким удельным содержанием кремния путем поликонденсации α,ω -функциональных линейных силанов, а также при полимеризации с раскрытием цикла кремнийсодержащих циклических эфиров. Такие материалы сочетают полезные свойства полисиланов и полисилоксанов.

Определенный интерес в качестве прекерамических полимеров представляют разветвленные полиорганосилсесквиоксаны различной структуры.

Последние исследования свойств обогащенной углеродом (содержание углерода не менее 20% (по массе)) керамики состава SiCO, полученной на основе полисилоксанов, показали, что она обладает более высокими термостойкостью и стойкостью к кристаллизации, чем ожидалось первоначально [22].

Сшитые полисилоксаны (кремнийорганические смолы) могут быть получены по золь-гель технологии при гидролитической поликонденсации смесей кремнийсодержащих алкоксидов различного строения [33–35]. Прекурсорами традиционно являются модифицированные кремнийсодержащие алкоксиды общей формулы $R_xSi(OR')_{4-x}$, отверждение (сшивка) которых приводит к получению соответствующих кремнийорганических смол: $R_xSiO_{(4-x)/2}$, где R – алкильная, аллильная или арильная группа, а R' – как правило, CH_3 - или C_2H_5 -группа. Золь-гель технология позволяет контролировать состав исходной кремнийорганической смолы, полученной на основе различных кремнийорганических алкоксидов, – прекурсора для стехиометрической либо нестехиометрической (обогащенной кремнием или углеродом) SiCO-керамики. Кроме того, золь-гель технология предоставляет возможность гомогенно распределить в прекерамическом полимере атомы Al, Ti или B при использовании алкоксидов соответствующих металлов. Недостатками данной технологии являются слабый контроль вязкости реакционной системы, что ограничивает применение некоторых способов формования композиций (экструзия, литье под давлением и др.), а также значительная усадка композиции в процессе сушки, приводящая к образованию трещин в образце материала [18].

Полиорганосилазаны

Отдельные сообщения о синтезе и свойствах силазанов и полисилазанов периодически появлялись в научной литературе в период с 1885 по 1957 г. Однако все они относились главным образом к получению циклических олигосилазанов. Начиная с 1960-х гг. появляется информация об олиго- и полисилазанах как аналогах силоксанов

и прекурсорах карбонитрида кремния. В настоящее время интерес к силизанам обусловлен, как правило, использованием их в качестве силилирующих агентов в химическом синтезе и прекурсоров для получения керамики путем паро-, жидко- и твердофазного пиролиза [18, 36].

Основной способ синтеза полиорганосилазанов – аммонолиз кремнийорганических хлоридов, предложенный впервые авторами работы [37] в 1964 г., а 10 годами позже другие авторы [38] сообщили о возможности изготовления неорганических волокон на их основе. Эти работы заложили фундамент для новых исследований, направленных на получение полисилазанов и керамических материалов на их основе.

Синтез полисилазанов может осуществляться путем взаимодействия органохлорсиланов с аммиаком или различными первичными аминами, однако оба метода достаточно сложны в отношении разделения полученного полимера и низкомолекулярных твердых продуктов реакции, таких как NH_4Cl или H_3NRCl .

Известно [18], что высокая молекулярная масса прекерамического полимера обуславливает высокий выход изготовленной на его основе керамики. В связи с этим предложено несколько методов получения полисилазанов с высокими молекулярной массой и степенью сшивки. Значительное число работ посвящено превращению олигомерных силизанов в нелетучие прекурсоры. Один из таких способов предложен в 1984 г. в работе [39] и заключается в использовании гидрида калия как основного катализатора для депротонирования NH -групп, смежных с SiH -группами в полисилазане. Другой интересный способ рассмотрен в работах [40, 41]. В его основе лежит сшивка олигосилазанов в присутствии комплексов переходных металлов. Предложена также модификация силизановых олигомеров мочевиной или изоцианатсодержащими соединениями с целью улучшения физико-химических свойств олигосилазанов. Авторы работы [42] получили полимочевиносилазаны в результате реакции взятых в различных молярных соотношениях мочевины и циклоолигосилазана структуры $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})\text{NH}]_n$, полученного реакцией аммонолиза метилдихлорсилана. Взаимодействием циклического олигометилвинилсилазана с изоцианатами синтезированы полимочевинометилвинилсилазаны. Установлено, что вязкость таких продуктов можно варьировать в широком диапазоне, изменяя количество изоцианата от 2 до 6% (по массе).

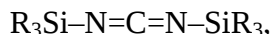
Значительный интерес представляют полиорганосилазаны, имеющие в цепях макромолекул атомы металлов, так как известно, что свойства образующейся на их основе керамики значительно выше, чем свойства карбидной и нитридной керамики на основе кремнийорганических полимеров, их не содержащих [43]. В работе [44] исследован процесс термодеструкции синтезированных полиметилэлементосилазанов с атомами титана и циркония. Установлено, что атомы Ti в силизановой матрице ускоряют процесс термодеструкции и способствуют более полному удалению углерода и водорода, что характерно для процессов нитридации и оксидации прекерамических полимеров при их конверсии в неорганические соединения. При наличии атомов Zr в полимере одновременно с нитридизацией и оксидацией полимера в условиях термодеструкции протекают процессы карбидизации.

В настоящее время ряд полисилазанов и их производных выпускается промышленностью [45]. Они находят применение в качестве высокотемпературных клеев, диэлектриков, антивандальных покрытий и как прекурсоры для получения высокотермостойкой керамики на основе карбонитрида кремния [46–54]. Широко известными производителями полисилазанов являются АО «ГНИИХТЭОС» (Россия) и зарубежные компании Kion Corp. (США), Clariant (Швейцария) и др., чей ассортимент включает продукты таких марок, как «Гидросил-01», «Полисил-01», «Полисил-04», Polysilazane НТТ 1800, Ceraset[®] Polysilazane 20, Ceraset[®] Polyureasilazane [18].

Полиорганосилилкарбодиимиды

Полиорганосилилкарбодиимиды являются еще одним типом кремнийорганических полимеров, более термостойких по сравнению с аналогичными полиорганосилазанами, которые позволяют получать керамику состава SiCN. С ранними работами (начиная с 1960-х гг.) по синтезу силилкарбодиимидов можно ознакомиться в обзоре [55]. Первые синтезы полисилилкарбодиимидов, содержащих чередующиеся [Si–N=C=N]-группы, описаны в работах [56, 57].

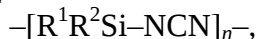
Ряд исследований [58, 59] показал, что бис(триметилсилил)карбодиимид сам по себе является удобным исходным компонентом для синтеза других карбодиимидов по его реакции с органохлорсиланами:



где $R=CH_3$.

В 1997 г. впервые опубликована информация о термической деструкции полиорганосилилкарбодиимидов и получении на их основе SiCN-керамики. Способ изготовления SiCN-керамики, включающий карбодиимидолиз органохлорсиланов – одностадийную реакцию в инертной среде, катализируемую пиридином, является достаточно недорогим и дает большой количественный выход целевого продукта. При использовании в процессе синтеза в качестве исходных компонентов органохлорсиланов могут быть получены циклические или линейные полиорганосилилкарбодиимиды, в то время как органотрихлорсиланы обеспечивают получение высокоразветвленных полисилсесквикарбодиимидов. Реакция тетрахлорсилана с бис(триметилсилил)карбодиимидом и последующая термообработка продукта реакции – высокосшитого полимера – приводят к получению карбонитридов составов SiC_2N_4 и Si_2CN_4 .

Относительно недавно [60] появились сведения о синтезе стабильных на воздухе линейных полисилилкарбодиимидов с повышенным содержанием углерода:



где R^1 – фенил; R^2 – фенил, метил, винил или H.

Высокое содержание углерода в полимере, а следовательно, и в керамическом продукте, повышает температурные интервалы деструкции и кристаллизации SiCN-керамики [18]. Авторами работы [61] разработан метод синтеза силилкарбодиимидсилазановых полимеров поликонденсацией бис(триметилсилил)карбодиимид с метилфенилди-хлорсиланом и циклосилазанами. Методами ИК- и ЯМР(1H)-спектроскопии установлено, что силазановые звенья встраивались в цепи полимеров в виде линейных и напряженных циклодисилазановых фрагментов. Силазановые фрагменты уменьшают потери массы полимеров при термодеструкции на 7–13%. Кроме того, введение таких фрагментов расширяет возможности сшивки полимеров за счет участия более активных заместителей у атомов кремния.

Керамообразующие полимерные композиции

Керамообразующие композиции на основе кремнийорганических полимеров различных типов и низкомолекулярных соединений позволяют получать прекурсоры оптимального состава с требуемым комплексом физико-химических свойств, обеспечивающих удобство их переработки в керамику.

Во ФГУП «ВИАМ» разработан ряд смесевых керамообразующих композиций на основе кремнийорганических полимеров и низкомолекулярных соединений, используемых

в качестве сшивающих агентов. Так, известны композиции на основе поликарбосилана и олигосилазанов различного химического строения, в том числе содержащих атомы тугоплавких металлов (Ti, Zr) [62–64]. Наличие реакционноспособных функциональных групп в молекулах поликарбосилана и олигосилазана обеспечивает отверждение композиций при температуре 150–300 °С и выход керамического остатка после пиролиза в среде аргона не менее 75% (по массе). По данным рентгенофазового и химического анализа основной фазой полученной керамики является рентгеноаморфный карбид кремния [62].

Следует отметить, что во ФГУП «ВИАМ» получены и прекерамические составы, состоящие из поликарбосилана и мономерно-олигомерной композиции на основе сложных эфиров метакриловой кислоты. Такие составы эффективно отверждаются в диапазоне температур от 150 до 300 °С с образованием сетчатых блок-сополимеров, пиролиз которых приводит к получению аморфной керамики нестехиометрического состава с включениями микрокристаллического карбида кремния [65, 66].

Отверждение поликарбосилана проводят также в его смеси с низкомолекулярными бифункциональными органическими соединениями. В этом отношении исследованы композиции поликарбосилана с 2,2'-диаллилбисфенолом А и бисмалеимидом. В работах [67, 68] представлены результаты исследований процессов отверждения и пиролиза таких композиций, а также элементного и фазового составов полученной керамики, выход которой был на 30% больше выхода пиролизата чистого поликарбосилана и составлял 77–80% (по массе) в зависимости от состава исходной смеси.

Современные исследования направлены на разработку новых методов синтеза, позволяющих получать недорогие функциональные кремнийорганические полимеры, и установление взаимосвязей между молекулярной структурой полимера и свойствами PD-керамики.

Важно отметить, что пиролиз кремнийорганических полимеров в контролируемой атмосфере и заданном температурном режиме является недорогим и удобным способом получения керамических материалов, в том числе композиционных, с заданной микроструктурой и требуемыми физико-химическими свойствами, успех достижения которых определяется главным образом правильным выбором соответствующего кремнийорганического прекурсора [69].

Переработка керамообразующих полимеров

Наполнители для керамообразующих полимеров

Процесс превращения полимера в керамику сопровождается выделением газов, объемной и линейной (20–30%) усадкой, образованием микро- и макропор (рис. 2). Это обычно приводит к наличию серьезных дефектов в материале, таких как трещины и поры, что делает прямое превращение прекерамического полимера в монолитную керамику практически недостижимым, за исключением тех случаев, когда размер изделия не превышает нескольких сотен микрометров (волокна, покрытия, пены). Отметим, однако, что в 2010 г. предложен особый метод получения бездефектных (монолитных) изделий из PD-керамики. Специально подготовленный материал пропитывали жидким керамообразующим полимером (например, полиорганосилазаном) с целью получения полимерного композиционного материала, который механически обрабатывали для придания ему нужных геометрической формы и размера. Пиролиз полимерного композита приводит к изготовлению монолитной керамики с минимальным количеством пор и иных дефектов. Материал-наполнитель в данном случае обеспечивает беспрепятственное удаление пиролизных газов без создания зон избыточного давления [18].

В настоящее время введение наполнителей остается основным путем, позволяющим получать монокристаллические изделия, размеры которых ограничены лишь размерами печей для пиролитического разложения. Наполнители, добавляемые в прекерамические полимеры перед их формованием, могут быть различными как по природе (полимерные, металлические, керамические), так и по форме и размеру (нано- и микропорошки, пластины, нанотрубки, нановолокна, рубленые или непрерывные волокна). Введение наполнителей обычно служит нескольким целям и обладает комплексным эффектом. Во-первых, наполнители могут быть инертными, т. е. они не реагируют с прекерамическим полимером, оставаясь в исходном виде в керамическом остатке (рис. 2). Типичный пример таких наполнителей – порошки карбида и нитрида кремния, которые добавляют для уменьшения усадки материала при пиролитическом разложении и снижения количества грубых дефектов (трещин и макропор) посредством легкого удаления пиролитических газов. Кроме того, горячее прессование композиции на основе смеси органосилоксана с порошком нитрида кремния приводит к формированию микро-/нанокмпозитов, в которых наночастицы карбида кремния локализованы как снаружи, так и внутри кристаллитов.

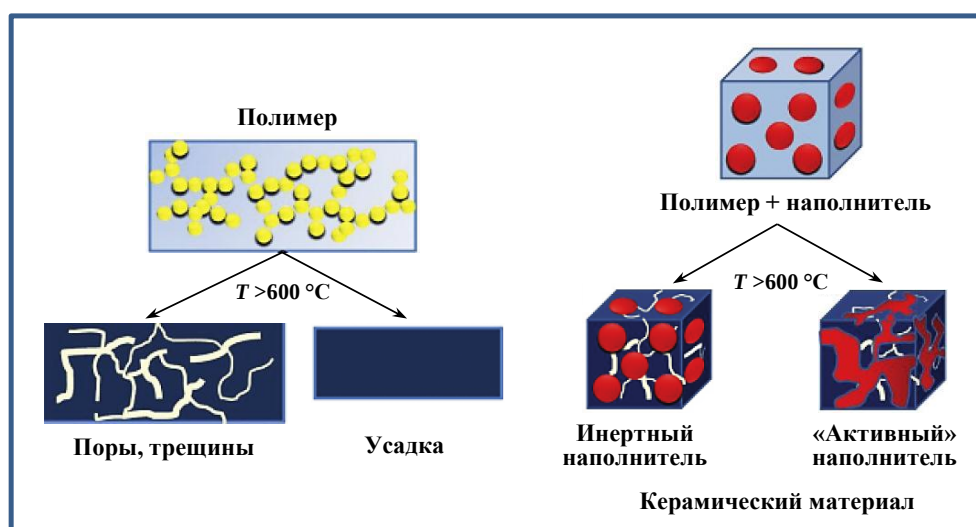


Рис. 2. Модифицирующее действие наполнителей [18]

Керамические порошки могут составлять основной объем конечного материала. В этом случае прекерамический полимер играет роль связующего, обеспечивая за счет высокого выхода керамического остатка достижение в процессе спекания более высокой плотности конечной керамики по сравнению с «традиционными» органическими полимерными связующими. Применение прекерамических полимеров в качестве агентов спекания позволяет снизить величину давления, необходимого в процессе изготовления монокристаллической керамики на основе нитрида кремния и диборида циркония.

В некоторых случаях присутствие PD-керамики в качестве отдельной фазы между кристаллитами улучшает такие свойства материала, как сопротивление ползучести при высоких температурах, коррозионная стойкость, прочность, за счет ингибирования роста кристаллитов в процессе спекания. В работе [70] показано, что при получении неорганических нановолокон с использованием в качестве связующего прекерамического полимера, образуются пористые структуры с большой удельной площадью поверхности.

Следует также отметить, что введение в прекерамические полимеры порошков металлов позволяет повысить износостойкость и коррозионную стойкость композитов. Функциональные наполнители, такие как дисилицид молибдена и силицид железа,

добавляют с целью придания материалу необходимых свойств, например электропроводности или магнитных свойств. Кроме того, наполнители добавляют для получения керамики с заданным значением температурного коэффициента линейного расширения для ее использования в качестве материала-уплотнителя или покрытия на металлах [71–73].

Второй тип наполнителей для прекерамических полимеров – «активные» наполнители на основе металлов или интерметаллидов, которые могут вступать в химическое взаимодействие с газообразными продуктами пиролиза, газовой средой или керамическим остатком, образуя карбиды, нитриды, оксиды, силициды металлов (рис. 2). В данном направлении проведено большое число исследований [74–76], основная идея которых – получение изделий с минимальными отклонениями от заданной формы, так как образование таких соединений металлов сопровождается объемным расширением (до 50%), что в свою очередь снижает процент усадки материала. Однако показано, что остаточная пористость всегда остается в конечном материале [76]. Изделия сложных форм и больших размеров могут быть получены при достаточно низких температурах (<1500 °C), при этом их свойства в значительной мере зависят от типа и количества введенного «активного» наполнителя и степени протекания химической реакции. Карбиды переходных металлов, такие как NbC, Mo₂C, WC, образующиеся в процессе пиролиза, существенно улучшают твердость PD-керамики. Добавление графитового порошка к силоксанам приводит, в результате его реакции с кремнием (реакция карбо-термического восстановления), к образованию SiC-керамики.

Наполнители на основе оксидов могут быть как инертными, так и «активными» – в зависимости от среды и температуры пиролиза, а также их размера. В данном случае процесс пиролиза в инертной среде приводит к образованию частиц металлов, силицидов, карбидов и нитридов за счет реакции восстановления с углеродом, присутствующим в прекерамическом полимере. В некоторых случаях предпочтительнее использовать оксиды металлов, так как они не являются пирофорными, в отличие от самого металла, а следовательно, с ними можно безопасно работать на воздухе. Оксидную керамику получают на воздухе, ввиду того, что микропорошок α -Al₂O₃ остается инертным до температуры 1400 °C, а после его смешения с полисилоксаном образует муллит при температуре >1500 °C. При использовании нанопорошка γ -Al₂O₃ реакция с диоксидом кремния протекает уже при температуре до 1250 °C и приводит к формированию однофазной керамики на основе муллита при температуре 1350 °C, размеры кристаллитов которой не превышают 300 нм. Таким путем могут быть получены и керамики других составов (SiAlON, волластонит, кордиерит) с высокой степенью контроля микроструктуры конечной кристаллической фазы. Органоглины также используют в качестве наноразмерного реакционноспособного наполнителя, хотя отжиг органической фазы препятствует формированию монолитной керамики. Кроме того, углеродные нановолокна и нанотрубки добавляют в прекерамические полимеры с целью модификации электрических и механических свойств материала. В этом случае возможность переработки прекурсора в расплаве или растворе необходима для обеспечения хорошего диспергирования наполнителя в объеме керамической матрицы.

В качестве наполнителей используют и полимеры, которые служат «жертвенным» материалом, полностью разрушающимся в процессе пиролиза, приводя к образованию пор, размер и количество которых зависят от свойств исходного наполнителя. Особенно интересен в этом отношении способ создания большой объемной пористости, основанный на совмещении расширяющихся полимерных микросфер с силоксанами. При нагревании до температуры, не превышающей, как правило, 150 °C, микросферы, находясь в расплаве кремнийорганической смолы, расширяются, увеличивая свой объем в 4–8 раз [18, 77–79].

Формование и отверждение

Описанные в предыдущих разделах прекурсоры керамики являются полимерами и сохраняют комплекс свойств, характерных для полимеров при температуре, позволяющей их переработать в изделия путем формования. К ним могут быть применены различные способы формования, некоторые из которых уникальны для полимеров, другие удобнее применять к полимерам, чем керамическим порошкам или пастам. Использование прекерамических полимеров имеет также важные технологические преимущества перед другими методами, например перед золь-гель технологией. Прекерамические полимеры не создают проблем с сушкой, обычно затрудняющей процесс получения монолитных изделий, могут быть переработаны в расплаве без применения легко воспламеняющихся растворителей, а их растворы устойчивы при хранении. Однако следует отметить, что золь-гель технология широко используется для изготовления керамики состава SiOC , а также удобна при применении методов жидкофазного формования при нанесении покрытий, вытягивании волокон или пропитке различных наполнителей [18, 80].

К преимуществам использования полимерных прекурсоров относится также и то, что механическая обработка изделия происходит до пиролиза, в результате чего устраняются проблемы, связанные с возможным разрушением готового керамического изделия и необходимостью применения специального инструмента. Прекерамические полимеры позволяют легко соединить (склеить) отдельные детали при низкой температуре, упрощая процесс изготовления изделия перед его тепловой обработкой. Таким образом, все способы формования изделий из пластических масс (RTM-технология – resin transfer molding technology, прямое прессование, вытягивание волокон, экструзия, литье под давлением и др.) могут использоваться для формования керамообразующих полимеров (рис. 3).

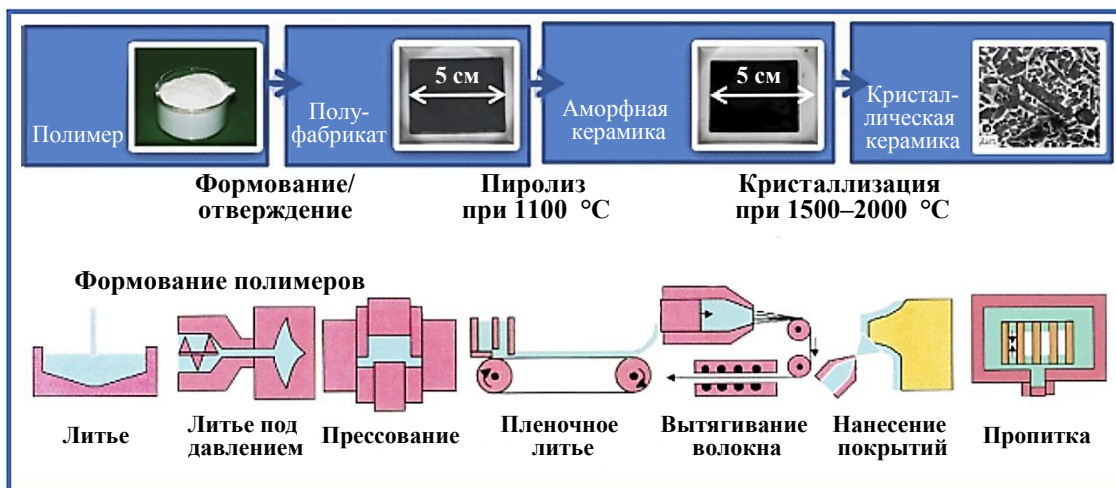


Рис. 3. Способы формования и переработка прекерамических полимеров [18]

Например, вытягивание волокон легко осуществляется путем подбора необходимых реологических свойств полимера модификацией его молекулярной структуры. Силоксаны могут быть насыщены оксидом углерода (IV) – данный процесс используется в промышленности для получения микропористых пластмассовых деталей, а последующий пиролиз приводит к изготовлению высокопористых керамических пен. Керамические композиционные материалы часто получают, применяя полимерную технологию (PIR-процесс), которая значительно проще и экологически безопаснее процесса

химической газофазной инфильтрации (CVI-процесса). Возможность прямого получения определенных наноструктур (нити, ленты, трубки и др.) в процессе пиролиза, содержащих катализатор керамообразующих полимеров, – также одна из важных их особенностей. Даже само формирование большого числа пор в процессе пиролиза используется для создания материалов с высокими адсорбционными свойствами [18, 81–83].

Керамообразующие полимеры могут быть жидкими или твердыми – в зависимости от их молекулярной массы и структуры. В том случае, если полимеры твердые, их растворяют в органических растворителях или расплавляют при достаточно низких температурах ($<150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Это позволяет получать более «тонкие», чем в случае применения керамических порошков, детали.

Обычно используются прекерамические полимеры, которые являются либо отверждающимися (способными к межмолекулярной сшивке) жидкостями, либо плавкими и отверждающимися или неплавкими, но растворимыми твердыми веществами. Важное требование, предъявляемое к керамообразующим полимерам и обеспечивающее процесс получения из них готовых изделий, – сформованный полимер должен являться термореактивным материалом, способствующим сохранению формы изделия в процессе пиролиза. С этой целью в состав молекул керамообразующих полимеров включают реакционноспособные функциональные группы (Si-H , Si-OH , Si-винил), придающие термореактивные свойства полимерам посредством протекания реакций поликонденсации или полиприсоединения при температурах, как правило, не более $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (термическая межмолекулярная сшивка). Температуру сшивки можно уменьшить путем введения катализаторов, что также способствует меньшему испарению низкомолекулярных фракций полимера, снижению пористости отвержденного материала и увеличению выхода керамического остатка. Низкое содержание пор также может быть получено в результате процесса отверждения прекурсора при повышенном давлении. Использование катализатора часто позволяет проводить отверждение полимера непосредственно в процессе его формования в изделие. Однако следует отметить, что степень сшивки существенно влияет на реологические свойства прекурсора, поэтому ее необходимо тщательно контролировать, особенно при использовании методов пластического формования. Отверждение лазером успешно применяется для быстрого прототипирования при создании деталей сложных форм [18, 84–87].

Кроме простой термообработки, отверждение сформованного полимера осуществляется и другими способами. Наиболее используемый в этом отношении метод – окислительное отверждение, однако он приводит к значительному накоплению кислорода ($\sim 15\%$ (по массе)) в конечной керамике и, как следствие, снижению ее термостойкости. Отверждение под действием электронных или γ -лучей позволяет получить практически бескислородную керамику, но глубина проникания лучей обычно ограничивает применение данного метода для объектов больших геометрических размеров. К основной цепи прекерамического полимера могут быть привиты функциональные группы, реагирующие под действием УФ-излучения. Такие УФ-отверждаемые прекурсоры обычно применяются для получения микроизделий и волокон. Известны способы отверждения полимеров при низких температурах ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$) с использованием реакционноспособных газов, таких как аммиак, тионилхлорид, оксид азота (IV), оксид азота (II), галогенированные или ненасыщенные углеводороды. Дополнительно можно отметить, что некоторые прекурсоры, например кремнийорганические смолы, содержащие SiOH -группы, могут быть отверждены путем помещения сформованного из них изделия в сильнощелочной раствор [18, 88, 89].

Важно отметить, что при введении в прекерамический полимер наполнителя (в случае высоконаполненных композиций) операция отверждения не всегда является

необходимой – очень часто в таких случаях твердые частицы наполнителя меняют реологию композиций настолько, что ограничивают их течение, поддерживая тем самым форму изделия на протяжении всего процесса термообработки.

Заключения

Рассмотрены основные типы керамообразующих кремнийорганических полимеров, способы их синтеза и физико-химические свойства. Достижения в области синтеза кремнийорганических полимеров способствуют получению продуктов различного строения. Показаны зависимость состава и свойств керамики, а также широкие возможности их регулирования путем подбора необходимого полимерного прекурсора.

Полимерная природа кремнийорганических прекурсоров позволяет применять к ним весь комплекс методов формования, используемых в технологии переработки полимеров, что упрощает процесс получения керамических изделий сложных геометрических форм. Наличие реакционноспособных функциональных групп в молекулах прекурсоров допускает использование различных (как химических, так и физических) способов их отверждения. Состав и структура керамики определяются технологическими параметрами процессов переработки прекурсоров.

Следует отметить опыт использования модифицирующих наполнителей различной природы в керамообразующих композициях, цель применения которых – регулирование макро- и микроструктуры керамики, ее механических и физических свойств.

Обобщая весь опыт отечественных и зарубежных исследований в области РД-керамики, необходимо подчеркнуть, что это особый тип высокотехнологичных керамических материалов с уникальным комплексом свойств, а возможности их «тонкого» регулирования открывают широкий спектр областей применения таких материалов.

Библиографический список

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. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Гращенков Д.В., Евдокимов С.А., Жестков Б.Е., Солнцев С.С., Штапов В.В. Исследование термохимического воздействия потока воздушной плазмы на высокотемпературный керамический композиционный материал // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-31-40.
5. 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.
6. Гращенков 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.
7. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // *Стекло и керамика*. 2012. №4. С. 7–11.
8. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.

9. Минаков В.Т., Солнцев С.С. Керамоматричные композиты // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. №2. С. 5–9.
10. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
11. Сорокин О.Ю. К вопросу о механизме взаимодействия углеродных материалов с кремнием (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 65–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.
12. Fu Sh., Zhu M., Zhu Y. Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview // Journal of Advanced Ceramics. 2019. Vol. 8. No. 4. P. 457–478.
13. Zhao Zh., Li K., Li W. et al. Preparation, ablation behavior and mechanism of C/C–ZrC–SiC and C/C–SiC composites // Ceramics International. 2018. Vol. 44. No. 7. P. 7481–7490.
14. Colombo P., Riedel R., Soraru G.D., Kleebe H.K. Historical Review of the Development of Polymer Derived Ceramics (PDCs) // Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications. Pennsylvania: DEStech Publications Inc. Lancaster, 2010. P. 1–13.
15. Du B., Hong Ch., Zhang X. et al. Preparation and mechanical behaviors of SiOC-modified carbon-bonded carbon fiber composite with in situ growth of three-dimensional SiC nanowires // Journal of the European Ceramic Society. 2018. Vol. 38. No. 5. P. 2272–2278.
16. Zhang L., Pei L., Li H. et al. Preparation and characterization of Na and F co-doped hydroxyapatite coating reinforced by carbon nanotubes and SiC nanoparticles // Materials Letters. 2018. Vol. 218. P. 161–164.
17. Wang Z.-C., Aldinger F., Riedel R. Novel Silicon–Boron–Carbon–Nitrogen Materials Thermally Stable up to 2200 °C // Journal of the American Ceramic Society. 2001. Vol. 84. No. 10. P. 2179–2183.
18. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 2010. Vol. 93. No. 7. P. 1805–1837.
19. Blum Y.D., MacQueen D.B., Kleebe H.-J. Synthesis and Characterization of Carbon-Enriched Silicon Oxycarbides // Journal of the European Ceramic Society. 2005. Vol. 25. No. 2–3. P. 143–149.
20. Kleebe H.-J., Gregori G., Babonneau F. et al. Evolution of C-Rich SiCO Ceramics. Part I. Characterization by Integral Spectroscopic Techniques: Solid-State NMR and Raman Spectroscopy // International Journal of Materials Research. 2006. Vol. 97. No. 6. P. 699–709.
21. Gregori G., Kleebe H.-J., Blum Y.D., Babonneau F. Evolution of C-Rich SiCO Ceramics. Part II. Characterization by High Lateral Resolution Techniques: Electron Energy-Loss Spectroscopy, High-Resolution TEM and Energy-Filtered TEM // International Journal of Materials Research. 2006. Vol. 97. No. 6. P. 710–720.
22. Kleebe H.-J., Blum Y.D. SiOC Ceramic with High Excess Free Carbon // Journal of the European Ceramic Society. 2008. Vol. 28. No. 5. P. 1037–1042.
23. Kipping F.S., Sands J.E. XCIII-Organic Derivatives of Silicon. Part XXV. Saturated and Unsaturated Silicohydrocarbons, Si_4Ph_8 // Journal of the Chemical Society Transactions. 1921. Vol. 119. P. 830–847.
24. Kipping F.S. CCCVIII-Organic Derivatives of Silicon. Part XXX. Complex Silicohydrocarbons $[\text{SiPh}_2]_n$ // Journal of the Chemical Society Transactions. 1924. Vol. 125. P. 2291–2297.
25. Aitken C.T., Harrod J.F., Samuel E. Polymerization of Primary Silanes to Linear Polysilanes Catalyzed by Titanocene Derivatives // Journal of Organometallic Chemistry. 1985. Vol. 279. No. 1–2. P. C11–C13.
26. Aitken C.T., Harrod J.F., Samuel E. Identification of Some Intermediates in the Titanocene-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Primary Organosilanes // Journal of the American Chemical Society. 1986. Vol. 108. No. 14. P. 4059–4066.
27. Shiina K., Kumada M. Thermal Rearrangement of Hexamethyldisilane to Trimethyl(dimethylsilylmethyl)silane // Journal of Organic Chemistry. 1958. Vol. 23. No. 1. P. 139–139.

28. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М. и др. Синтез наноцирконийолигокарбосиланов // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. №10. С. 1269–1277.
29. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Сидоров Д.В. и др. Особенности молекулярной структуры предкерамических наноцирконийолигокарбосиланов // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. №5. С. 605–613.
30. Щербакова Г.И., Блохина М.Х., Стороженко П.А. и др. Предкерамические наногафнийолигокарбосиланы // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. №4. С. 457–464.
31. Chojnowski J., Cyprik M., Kurjata J. Organic Polysilanes Interrupted by Heteroatoms // Progress in Polymer Science. 2003. Vol. 28. No. 5. P. 691–728.
32. Kurjata J., Chojnowski J. Equilibria and Kinetics of the Cationic Ring-Opening Polymerization of Permethylated 1,4-dioxo-2,3,5,6-tetrasilacyclohexane. Comparison with Cyclosiloxanes // Macromolecular Chemistry and Physics. 1993. Vol. 194. No. 12. P. 3271–3286.
33. Chi F.K. Carbon-Containing Monolithic Glasses via the Sol-Gel Process // Proceedings of the 7th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings. 1983. Vol. 4. P. 704–717.
34. Babonneau F., Thorne K., Mackenzie J.D. Dimethyldiethoxysilane/Tetraethoxysilane Copolymers: Precursors for the Silicon–Carbon–Oxygen System // Chemistry of Materials. 1989. Vol. 1. No. 5. P. 554–558.
35. Zhang H., Pantano C.G. Synthesis and Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1990. Vol. 73. No. 4. P. 958–963.
36. Kroke E., Li Y.-L., Konetschny C. et al. Silazane Derived Ceramics and Related Materials // Materials Science and Engineering: Reports. 2000. Vol. 26. No. 4–6. P. 97–199.
37. Krüger C.R., Rochow E.G. Polyorganosilazanes // Journal of Polymer Science. Part A: General Papers. 1964. Vol. 2. No. 7. P. 3179–3189.
38. Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride: pat. US3853567A; filed 02.04.73; publ. 12.12.74.
39. Seyferth D., Stewart R.M. Synthesis and Polymerization of Cyclotetrasilazanes // Applied Organometallic Chemistry. 1997. Vol. 11. No. 10–11. P. 813–832.
40. Blum Y., Laine R.M. Catalytic Methods for the Synthesis of Oligosilazanes // Organometallics. 1986. Vol. 5. No. 10. P. 2081–2086.
41. Laine R.M. Transition Metal Catalysed Synthesis of Oligo- and Polysilazanes // Platinum Metals Review. 1988. Vol. 32. No. 2. P. 64–71.
42. Seyferth D., Strohmman C., Dando N.R., Perrotta A.J. Poly(ureidosilazanes): Preceramic Polymeric Precursors for Silicon Carbonitride and Silicon Nitride. Synthesis, Characterization, and Pyrolytic Conversion to Si₃N₄/SiC Ceramics // Chemistry of Materials. 1995. Vol. 7. No. 11. P. 2058–2066.
43. Method for manufacturing a hafnium-containing silazane polymer and a method for manufacturing a ceramic from said polymer: pat. US 5296418; filed 23.10.92; publ. 22.03.94.
44. Котрелев Г.В., Петров В.С., Жданов А.А. и др. Влияние атомов титана и циркония в цепи олигометилсилазанов на процесс их термодеструкции в условиях динамического нагрева в вакууме // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2000. Т. 42. №2. С. 312–319.
45. Рыжова О.Г., Поливанов А.Н., Тимофеев И.А. Полиорганосилазаны: настоящее и будущее // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №10. С. 47–55.
46. Способ получения олигоборсилазанов: пат. RU2546664; заявл. 30.12.13; опубл. 10.04.15.
47. Seyferth D., Plenio H. Borasilazane Polymeric Precursors for Borosilicon Nitride // Journal of the American Ceramic Society. 1990. Vol. 73. No. 7. P. 2131–2133.
48. Su K., Remsen E.E., Zank G.A., Sneddon L.G. Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion Reactions of Borazine-Modified Hydridopolysilazanes: New Polymeric Precursors to Silicon Nitride Carbide Boride (SiNCB) Ceramic Composites // Chemistry of Materials. 1993. Vol. 5. No. 4. P. 547–556.
49. Baldus H.-P., Passing G., Sporn D., Thierauf A. Si-B-(N,C) A New Ceramic Material for High Performance Applications // Ceramic Transactions. High-Temperature Ceramic-Matrix Composites II / ed. by A.G. Evans, R. Naslain. Westerville: American Ceramic Society, 1995. Vol. 58. P. 75–84.
50. Riedel R., Kienzle A., Dressler W. et al. A Silicoboron Carbonitride Ceramic Stable to 2000 °C // Nature. 1996. Vol. 382. P. 796–798.

51. Srivastava D., Duesler E.N., Paine R.T. Synthesis of Silylborazines and Their Utilization as Precursors to Silicon-Containing Boron Nitride // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 1998. Vol. 1998. No. 6. P. 855–859.
52. Schmidt W.R., Narsavage-Heald D.M., Jones D.M. et al. Poly(borosilazane) Precursors to Ceramic Nanocomposites // *Chemistry of Materials*. 1999. Vol. 11. No. 6. P. 1455–1464.
53. Weinmann M., Schuhmacher J., Kummer H. et al. Synthesis and Thermal Behavior of Novel Si–B–C–N Ceramic Precursors // *Chemistry of Materials*. 2000. Vol. 12. No. 3. P. 623–632.
54. Isocyanate- and isothiocyanate-modified polysilazane ceramic precursors: pat. US4929704A; filed 20.12.88; publ. 29.05.90.
55. Гордеев А.С., Козюков В.П., Востоков И.А. и др. Синтез и свойства кремний-, германий-, олово- и свинецсодержащих карбодиимидов и цианамидов // *Успехи химии*. 1982. Т. 51. №5. С. 848–878.
56. Pump J., Rochow E.G. Silylcarbodiimide. IV. Sila-Polycarbodiimide // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1964. Vol. 330. No. 1–2. P. 101–106.
57. Klebe J.F., Murray J.G. Organosiliconcarbodiimide Polymers and Process for Their Preparation: pat. US3352799A; filed 22.06.66; publ. 14.11.67.
58. Birkofer L., Ritter A., Richter P. N,N'-bis-trimethylsilyl-carbodiimide // *Tetrahedron Letters*. 1962. Vol. 3. No. 5. P. 195–198.
59. Haag P., Lechler R., Weidlein J. Substitution Reactions of Bis(trimethylelement)Carbodiimides of Silicon and Germanium with Metal Chloride and Dimethylmetal Chlorides of Sb, Al, Ga, and In // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1994. Vol. 620. No. 1. P. 112–116.
60. Mera G., Riedel R., Poli F., Müller K. Carbon-Rich SiCN Ceramics Derived from Phenyl-Containing Poly(silylcarbodiimides) // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. Vol. 29. No. 13. P. 2873–2883.
61. Колесникова А.Б., Митрофанов М.Ю., Грузинова Е.А., Музафаров А.М. Синтез и модификация полисилилкарбодиимидов // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2007. Т. 49. №9. С. 1628–1634.
62. Швеи Н.И., Минаков В.Т., Папков В.С. и др. Исследование термохимических превращений поликарбосилановых прекурсоров в керамическую матрицу // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. №6. С. 793–799.
63. Шестаков А.М., Швеи Н.И., Розененкова В.А., Хасков М.А. Керамообразующие композиции на основе поликарбосилана и модифицированных полиорганосилазанов // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. №8. С. 1066–1073.
64. Керамикообразующая композиция, керамический композиционный материал на ее основе и способ его получения: пат. RU2190582; заявл. 09.01.01; опубл. 10.10.02.
65. Зайцев Б.А., Храмова Г.И., Цыганкова Т.С. и др. Зависимость физико-механических и термических свойств ненаполненных полимеров и армированных пластиков от состава роливсанов // *Пластические массы*. 2003. №10. С. 23–25.
66. Минаков В.Т., Швеи Н.И., Зайцев Б.А. и др. Исследование влияния Роливсана на процесс получения керамической матрицы из поликарбосиланового прекурсора // *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89. №2. С. 161–167.
67. Шестаков А.М., Минаков В.Т., Швеи Н.И. и др. Керамообразующие полимерные прекурсоры на основе поликарбосилана и диаллилбисфенола А // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. №11. С. 1626–1635.
68. Шестаков А.М., Швеи Н.И., Хасков М.А. и др. Композиции на основе поликарбосилана и бисмалеимида – прекурсоры керамоматричных композиционных материалов // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88. №9. С. 1339–1347.
69. Шестаков А.М., Хасков М.А., Сорокин О.Ю. Неорганические волокна на основе кремнийорганических полимерных прекурсоров для высокотермостойких композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2019. №1 (73). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.09.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-74-91.
70. Schwartz K.B., Rowcliffe D.J. Modeling Density Contributions in Preceramic Polymer/Ceramic Powder Systems // *Journal of the American Ceramic Society*. 1986. Vol. 69. No. 5. P. C106–C108.

71. Balog M., Kečkėš J., Schöberl T. et al. Nano/Macro-Hardness and Fracture Resistance of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Composites with up to 13 wt. % of SiC Nano-Particles // Journal of the European Ceramic Society. 2007. Vol. 27. No. 5. P. 2145–2152.
72. Schwab S.T., Blanchard C.R., Graef R.C. The Influence of Preceramic Binders on the Microstructural Development of Silicon Nitride // Journal of Materials Science. 1994. Vol. 29. No. 23. P. 6320–6328.
73. Zhu S., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Enhanced Densification and Mechanical Properties of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ Processed by a Preceramic Polymer Coating Route // Scripta Materialia. 2008. Vol. 59. No. 1. P. 123–126.
74. Greil P., Seibold M. Modelling of Dimensional Changes During Polymer-Ceramic Conversion for Bulk Component Fabrication // Journal of Materials Science. 1992. Vol. 27. No. 4. P. 1053–1060.
75. Greil P. Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers // Journal of the American Ceramic Society. 1995. Vol. 78. No. 4. P. 835–848.
76. Greil P. Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 1998. Vol. 18. No. 13. P. 1905–1914.
77. Katsuda Y., Gerstel P., Narayanan J. et al. Reinforcement of Precursor-Derived Si–C–N Ceramics with Carbon Nanotubes // Journal of the European Ceramic Society. 2006. Vol. 26. No. 15. P. 3399–3405.
78. Li Y., Fernandez-Recio L., Gerstel P. et al. Chemical Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes for the Reinforcement of Precursor-Derived Ceramics // Chemistry of Materials. 2008. Vol. 20. No. 17. P. 5593–5599.
79. Kim Y.-W., Kim S.-H., Kim H.-D., Park C.B. Processing of Closed-Cell Silicon Oxycarbide foams from a Preceramic Polymer // Journal of Materials Science. 2004. Vol. 39. No. 18. P. 5647–5652.
80. Sorarù G.D., Kleebe H.-J., Ceccato R., Pederiva L. Development of Mullite-SiC Nanocomposites by Pyrolysis of Filled Polymethylsiloxane Gels // Journal of the European Ceramic Society. 2000. Vol. 20. No. 14–15. P. 2509–2517.
81. Duperrier S., Gervais C., Bernard S. et al. Design of a Series of Preceramic B-Tri(methylamino)borazine-Based Polymers as Fiber Precursors: Architecture, Thermal Behavior, and Melt-Spinnability // Macromolecules. 2007. Vol. 40. No. 4. P. 1018–1027.
82. Kim Y.-W., Park C.B. Processing of Microcellular Preceramics Using Carbon Dioxide // Composites Science and Technology. 2003. Vol. 63. No. 16. P. 2371–2377.
83. Zhu Y., Huang Z., Dong S. et al. Manufacturing 2D Carbon-Fiber-Reinforced SiC Matrix Composites by Slurry Infiltration and PIP Process // Ceramics International. 2008. Vol. 34. No. 5. P. 1201–1205.
84. Harshe R., Balan C., Riedel R. Amorphous Si(Al)OC Ceramic from Polysiloxanes: Bulk Ceramic Processing, Crystallization Behavior and Applications // Journal of the European Ceramic Society. 2004. Vol. 24. No. 12. P. 3471–3482.
85. Janakiraman N., Aldinger F. Fabrication and Characterization of Fully Dense Si–C–N Ceramics from a Poly(ureamethylvinyl)Silazane Precursor // Journal of the European Ceramic Society. 2009. Vol. 29. No. 1. P. 163–173.
86. Shah S.R., Raj R. Mechanical Properties of a Fully Dense Polymer Derived Ceramic Made by a Novel Pressure Casting Process // Acta Materialia. 2002. Vol. 50. No. 16. P. 4093–4103.
87. Friedel T., Travitzky N., Niebling F. et al. Fabrication of Polymer Derived Ceramic Parts by Selective Laser Curing // Journal of the European Ceramic Society. 2005. Vol. 25. No. 2–3. P. 193–197.
88. Hasegawa Y. Si–C Fiber Prepared from Polycarbosilane Cured without Oxygen // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 1992. Vol. 2. No. 1. P. 161–169.
89. Perale G., Giordano C., Daniele F. et al. A Novel Process for the Manufacture of Ceramic Micro-electrodes for Biomedical Applications // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2008. Vol. 5. No. 1. P. 37–43.

УДК 678.747.2

В.С. Дышенко¹, М.И. Минibaев¹, М.Н. Усачева¹**СОЗДАНИЕ ОТВЕРСТИЙ В ЗВУКОПОГЛОЩАЮЩИХ
КОНСТРУКЦИЯХ ПРИ ФОРМОВАНИИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-93-101

Изготавливали монолитные образцы из углепластика на основе ткани, которые отверждали методом инфузии. Перфорацию выполняли на фрезерном станке с ЧПУ после отверждения и на специальной оснастке до отверждения. Конструктивно-подобные образцы вырезали из плит под углом 4–5 градусов; ориентация отверстий такая же, как и в реальных звукопоглощающих конструкциях. Образцы испытывали на прочность при растяжении по ГОСТ 56785–2015. Образцы, вырезанные из плит, перфорация в которых получена при формовании плиты, при растяжении дают результат на 25% выше, чем образцы, перфорация которых получена при обработке на станке с ЧПУ.

Ключевые слова: звукопоглощающие конструкции, инфузия, углепластик, перфорация, полимерные композиционные материалы (ПКМ), обработка ПКМ.

V.S. Dyshenko¹, M.I. Minibaev¹, M.N. Usacheva¹**CREATING HOLES IN SOUND-ABSORBING
STRUCTURES DURING MOLDING**

Monolithic samples are made of carbon fiber based on fabrics that are cured by infusion. Perforation is carried out on a CNC milling machine after confirmation and on special equipment until confirmation. Samples are cut from the plate at an angle of 4–5°, as the orientation of the holes in real sound-absorbing structures. Samples tested for tensile strength according to GOST 56785–2015. Samples cut from plates made by molding give 25% higher results than samples obtained by processing on a CNC machine.

Keywords: sound-absorbing structures, infusion, carbon fiber reinforced plastic, perforation, polymer composite materials (PCM), PCM processing.

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

Введение

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят все большее применение в разных отраслях, особенно в авиа-, ракето- и судостроении. Из ПКМ можно изготавливать пылезащитные устройства вертолетного двигателя [1], сэндвич-конструкции для панелей пола в самолетах и вертолетах [2], различные детали конструкционного назначения с функциональными свойствами [3], конструкции, сочетающие звуко- и радиозащитные свойства [4], а также многие другие ответственные детали. Полимерные композиционные материалы обладают малой плотностью, высокими физико-механическими, электроизоляционными, химическими и антифрикционными свойствами, возможностью гасить вибрации и шумы, поэтому из них (стекло- и углепластиков) изготавливают звукопоглощающие панели (ЗПП) для авиакосмической, строительной и автомобильной промышленности [5].

С каждым годом технологии авиастроения совершенствуются [6–8], и перед разработчиками при проектировании самолетов ставятся приоритетные задачи, первое место среди которых занимает задача безопасности, а затем стоит задача снижения уровня

шума двигателя летательного аппарата. Самолеты, используемые для полетов на дальние расстояния, являются более шумными из-за большей мощности двигателя; самолеты, которые эксплуатируют на ближние расстояния, – менее шумные. Несмотря на то, что последние выпускают в большем количестве, актуальность задачи по уменьшению уровня шума не снижается [9].

Шум авиационных двигателей производится вентиляторами в компрессорах двухконтурных турбореактивных двигателей (ДТРД), реактивной струей и внутренними источниками (в частности, турбиной). Главным источником шума является вентилятор, причем уровень шума в ДТРД ниже, чем в ТРД [10].

Скорость истечения газа оказывает самое большое влияние на уровень шума, поэтому снизить его в пассажирских самолетах позволяет переход от турбодвигателя к двухконтурным двигателям, где шум реактивной струи ниже из-за меньшей скорости. Однако, несмотря на это, у ДТРД главным источником шума является вентилятор.

Существуют основные способы уменьшения шума одноступенчатого вентилятора: отказ от входного направляющего аппарата (ВНА) вентилятора, снижение окружной скорости рабочего колеса, проектирование оптимального соотношения числа лопаток ВНА и рабочего колеса, а также увеличение расстояния между рядами лопаток. Применение турбовентиляторов с высокой частотой вращения хотя и снижает массу двигателя, но ограничивает его частоту вращения до 400–450 м/с. Рассматриваются и другие способы снижения шума, например его уменьшение в процессе распространения из воздухозаборника и выходного устройства. Это предложение включает облицовку стенок проточной части звукопоглощающими конструкциями (ЗПК) [10].

Достичь снижения шума можно тремя способами: применять двигатели с пониженным шумообразованием, использовать совершенную эксплуатацию самолетов и двигателей, рационально устанавливать двигатель на самолете [10].

Снижение шума на самолетах как гражданского, так и военного назначения возможно с помощью ЗПП, имеющих высокую стоимость, но низкую технологичность изготовления. Конструктивно они представляют собой оболочки сложной конструкции: это могут быть однослойные, трехслойные или пятислойные оболочки, которые выполняют в виде кожухов, диафрагм и т. п. Отверстия в панелях служат для различных целей: отверстия диаметром 1,6–2 мм – для поглощения шума, диаметром 6,5 мм – для крепежных элементов и др. Число небольших отверстий в ЗПК может достигать 200 тыс. Звукопоглощающая панель в разрезе представляет собой сэндвич-конструкцию. На предприятиях-изготовителях ЗПП при перфорации отверстий имеются некоторые проблемы [11–13].

В настоящее время представлено множество патентов на изобретения ЗПП. Во ФГУП «ВИАМ» запатентована звукопоглощающая панель для самолетостроения, судостроения и других отраслей. Это многослойная конструкция, где в качестве заполнителя используют легкий гофрированный листовый материал, а обшивки изготавливают из композиционного материала на основе фенольного связующего и тканого наполнителя. Такая панель лучше поглощает звук в широком диапазоне частот и обладает большей технологичностью [14].

В других российских патентах [15, 16] описана технология изготовления панели ЗПК способом намотки на формообразующие вкладыши. При таком способе производства повышается качество изготавливаемых изделий и уменьшается трудоемкость. Используется при производстве изделий для авиадвигателестроения, в частности для турбореактивных двигателей.

Звукопоглощающие панели с сотовым заполнителем, которые гасят звуковые колебания, создающиеся газовоздушными потоками и их нагнетателями, могут использоваться не только в авиапромышленности, но и в строительной, транспортной отраслях и радиотехнике [17, 18].

Шумовое загрязнение среды является большой проблемой, так как негативно воздействует на человека, снижая производительность труда и увеличивая риск появления сердечно-сосудистых заболеваний. Полностью ликвидировать источник шума (автомобильные дороги, железнодорожный транспорт, наземное метро и пр.) не представляется возможным, но значительно уменьшить уровень его шума – вполне реально. Во ФГУП «ВИАМ» разработана полимерная композиционная ЗПП, которая применяется для производства шумозащитных экранов, используемых в специальных помещениях, вдоль автомагистралей и на производственных территориях [19].

Звукопоглощающая панель, применяемая в ограждающих конструкциях, представляет собой сэндвич-панель, где металлическая обшивка соединена со звукопоглощающим наполнителем [20] или где верхний лист является перфорированным, средний и нижний – жестким, а между ними расположен звукопоглощающий материал [21]. Такие материалы могут использоваться для облицовки производственных зданий. Известны также патенты шумозащитных ЗПП для строительной отрасли [22, 23].

Звукопоглощающие панели можно изготавливать из пеноматериала, который покрывают композиционным материалом, содержащим углеродные волокна и пропитанным смолой, после чего материал перфорируют. Данный метод позволяет сократить время, затраченное на производство ЗПП [24].

Пример использования ЗПК в мотогондоле двигателя самолета показан на рис. 1. Применение таких конструкций не вносит никаких изменений в работу двигателя [10].

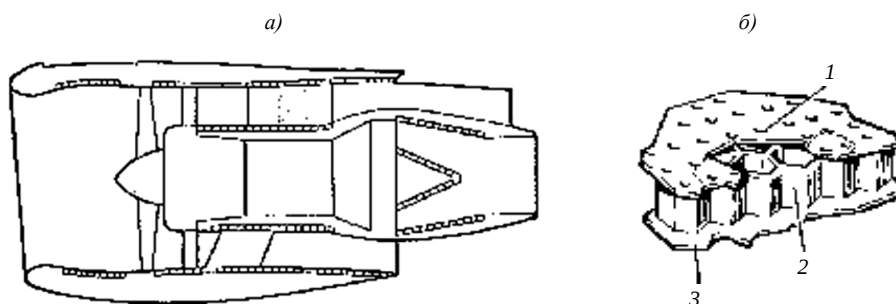


Рис. 1. Акустически обработанная мотогондола двигателя пассажирского самолета со звукопоглощающей панелью (а) и ее многослойная звукопоглощающая конструкция (б):

1 – перфорированная обечайка; 2 – сотовый наполнитель; 3 – опорная поверхность [25]

Гондола двигателя состоит из воздухозаборника (обогреваемой обечайки с воздушно-тепловой противообледенительной системой и шумопоглощающими панелями), левого и правого капотов вентилятора, левой и правой частей реверсивного устройства и сопла смешения. Только обогреваемая обечайка воздухозаборника выполнена из металла, а все остальные части мотогондолы – композитные с прокладкой из металлизированной сетки (молние- и радиозащита) (рис. 2) [26].

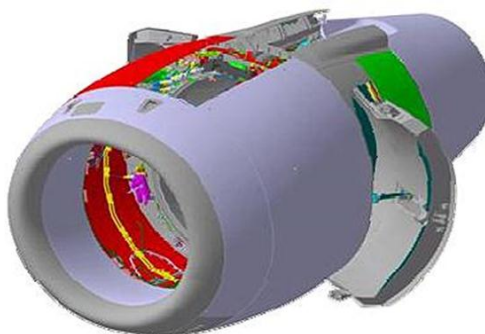


Рис. 2. Модель мотогондолы двигателя [27]

Звукопоглощающая панель у гондолы может содержать с внешней стороны одну ячеистую сердцевину с покрытием, не пропускающую воздух, а с внутренней стороны покрытие перфорировано. Таким образом достигают увеличения эффективности поглощения звуков [28]. Для гондолы турбодвигателя используются также сотовые конструкции, которые просты в производстве и эффективно снижают шум [29]. Известен патент [30], где описана ЗПП, оснащенная крепежными элементами, встроенными в наружную обшивку, что позволяет поворачивать крепежный элемент относительно оси вращения. Это способствует сохранению свойств звукопоглощения при упрощении крепления панели.

Противообледенительная система с отбором горячего воздуха от третьей ступени компрессора высокого давления двигателя встроена в конструкцию воздухозаборника. Звукопоглощающую канальную панель выполняют в виде двух обшивок, между которыми вклеивают сотовый наполнитель. Со стороны проточной части обшивку перфорируют (рис. 3) [31].

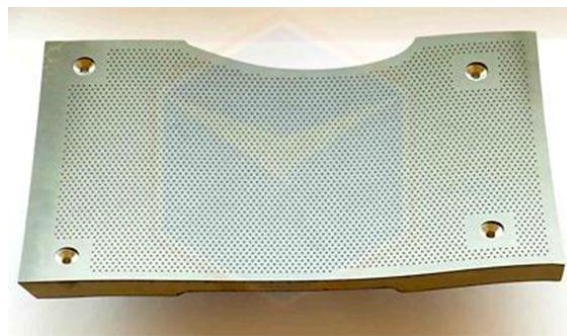


Рис. 3. Панель мотогондолы звукопоглощающей конструкции [34]

Для современных самолетов существуют разные типы и формы воздухозаборников с различным их расположением, так как благодаря этим конструкциям должны максимально эффективно использоваться кинетическая энергия набегающего потока и создаваться наименьшее лобовое сопротивление. Форма внутреннего канала воздухозаборника должна обеспечивать наименьшие потери энергии на трение и в то же время отвечать условиям лучшей аэродинамики летательного аппарата [32].

Звукопоглощающие панели изготавливают и для эжекторного сопла. Такая панель содержит внешнюю обшивку со звукопоглощающей перфорацией, внутреннюю обшивку и ячеистую середину, расположенную между наружной и внутренней обшивками. Внутренняя часть конструкции состоит из композиционного материала. Звукопоглощающая панель обладает повышенной прочностью [33].

Целью работы является получение перфорированных отверстий в ЗПК при формовании и исследование подготовленных образцов на растяжение.

Работа выполнена в рамках реализации стратегического научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы», комплексная проблема 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Объектами исследования являлись монолитные плиты (по 1 шт. каждой) из углепластика на основе ткани:

- с саржевым плетением (плита 1);
- с саржевым плетением с последующей перфорацией, выполненной на фрезерном станке с ЧПУ (плита 2);
- с саржевым плетением с последующей перфорацией, выполненной на специальной оснастке (плита 3).

Плиты из углепластика изготавливали методом инфузии. Перфорацию отвержденной плиты производили на фрезерном станке Datron M8 (плита 2) или до отверждения на специальной оснастке (плита 3). Для сравнения одну плиту не перфорировали (плита 1).

Для изготовления монолитных плит собирали пакет-заготовку (схема сборки показана на рис. 4), состоящую из полиэтиленового рукава (внешнего) и трубки подачи связующего, расположенной на распределительной сетке, которая находится поверх жертвенной разделительной ткани, необходимой для удаления распределительной сетки с поверхности готового изделия после пропитки. Жертвенную ткань укладывали непосредственно на пакет наполнителя из углеродной ткани. Углеродную преформу собирали в пакет из шести слоев ткани. На оснастку предварительно надевали внутренний рукав из полиэтилена, который при герметичном соединении с внешним полиэтиленовым рукавом посредством спайки нагревательным элементом или склеиванием герметизирующим жгутом обеспечивал герметичность пакета-заготовки.

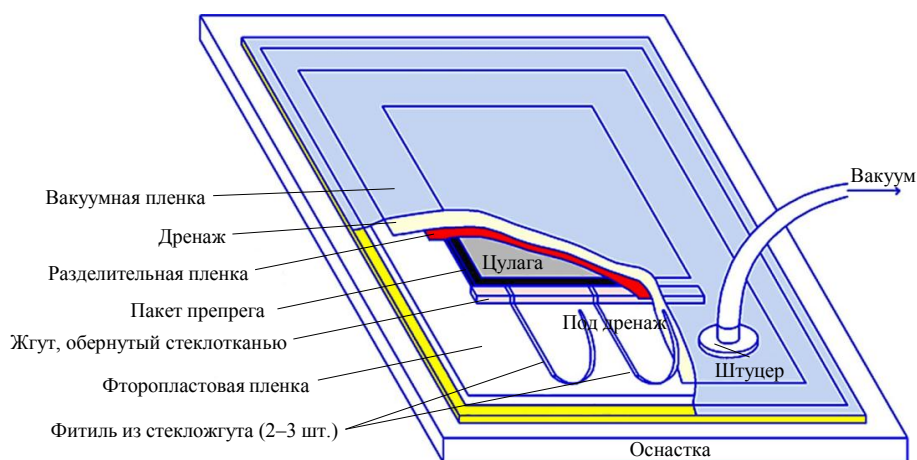


Рис. 4. Схема сборки пакета-заготовки для изготовления монолитных плит из углепластика

Для изготовления перфорированных плит из углепластика производили специальную оснастку.

Специальная оснастка (рис. 5) состоит из поливинилхлоридного основания с цилиндрическими отверстиями, в которые вставлены цилиндрические штифты. Сверху находится верхняя крышка из оргстекла с сквозными отверстиями.



Рис. 5. Специальная оснастка для перфорирования углепластика:

а — вид сбоку; б — вид сверху

В основании, где выполнена перфорация, существует система специальных каналов для распределения связующего и точек его подачи, куда вставлялись с натягом

штифты, имеющие ограничительную шляпку, цилиндрическую часть и коническую вершину.

Сухую ткань надевали на формообразующие штифты. Конические вершины предназначены для сдвига основных и уточных нитей и уменьшения количества порванных волокон в процессе сборки пакета. Каждый слой ткани надевался на штифты отдельно с последующей подформовкой. Сухой пакет ткани должен быть расположен не выше цилиндрической части штифта (рис. 6).

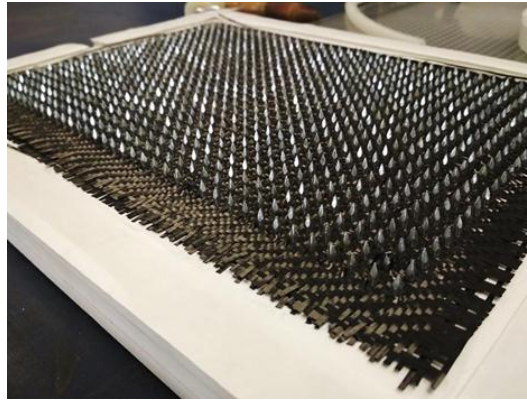


Рис. 6. Сборка сухого пакета на специальной оснастке

Далее сверху устанавливали верхнюю крышку из оргстекла, которая по коническим вершинам, как по направляющим в прессе, насаживалась на штифты, а потом устанавливали фитинги – точки подачи связующего и точки подачи вакуума. Весь пакет герметизировали по периметру жгутом и затем производили предварительное вакуумирование всего пакета. После выдержки пакета под вакуумом начинался процесс пропитки связующим (инфузия).

Изготовили три типа плит:

- исходный материал (плита 1);
- с перфорацией, выполненной на фрезерном станке (плита 2);
- с перфорацией при формовании плит (плита 3).

Плиты отверждали и на фрезерном станке с ЧПУ вырезали образцы для испытаний на растяжение – по 5 шт. из каждой плиты длиной $250 \pm 0,1$ мм и шириной $25 \pm 0,1$ мм. Конструктивно-подобные образцы вырезали из плит под углом 4–5 градусов; ориентация отверстий такая же, как и в реальных ЗПК (рис. 7). Такой прием используется для предотвращения перерезания волокон вдоль оси в зоне каждого отверстия – концентратора напряжения.

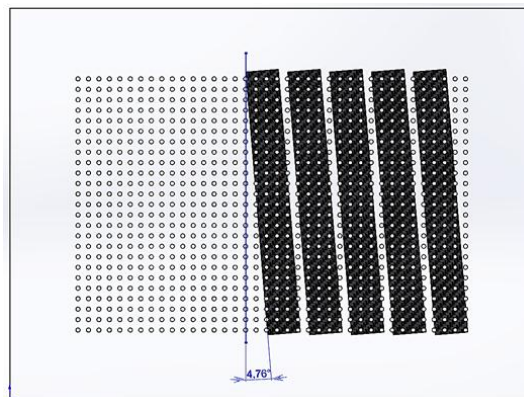


Рис. 7. Схема раскроя образцов из плиты

Очень важным моментом для изготовления перфорации в углепластике и при контурной обработке на фрезерном станке с ЧПУ является подбор режимов резки. Разработанные режимы резки отверстий специальными фрезами в заготовках из композиционного углепластика позволяют обеспечить высокую производительность обработки при жестких ограничениях по точности размеров, форме и качеству поверхностного слоя.

Углепластики состоят из двух компонентов: матрицы – полимерного связующего на основе эпоксидных и фенолформальдегидных смол и волокнистого наполнителя в виде ткани. На начальном этапе обработки на матрицу приходится основная силовая нагрузка при резке инструментом. После вывода инструмента из зоны обработки нарушается геометрическая форма обработанного отверстия как в осевом, так и в поперечном направлениях, и материал имеет существенные упругие деформации. Армирующие волокна также вносят дополнительную погрешность и оказывают большое влияние на стойкость режущего инструмента в процессе резки.

В наибольшей степени высокие функциональные свойства композиционных углепластиков проявляются после рациональной обработки отверстий с учетом физико-химических особенностей обрабатываемого материала, режущего инструмента и условий обработки на конкретной операции.

Результаты и обсуждение

Все образцы проходили испытание на прочность при растяжении по ГОСТ 56785–2015 на машине для механических испытаний LFM-250 при температуре 24,5 °C и влажности 41,1%.

Результаты испытаний образцов из углепластика, изготовленных из трех типов плит, и характер разрушений представлены на рис. 8 и в таблице.

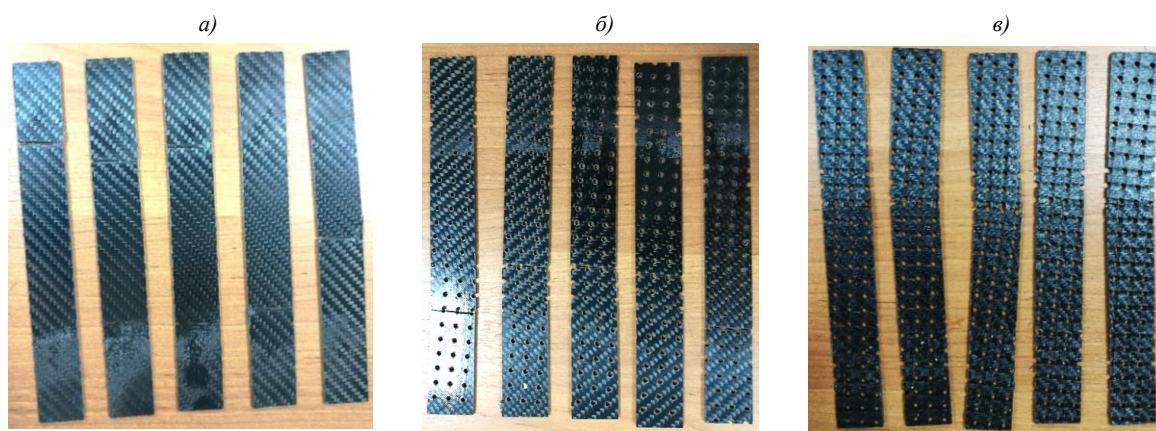


Рис. 8. Разрушение монолитных образцов (плита 1 – а); с перфорацией, выполненной на станке с ЧПУ (плита 2 – б) и с перфорацией, выполненной при формовании плит (плита 3 – в)

Полученные результаты показывают, что сохранение прочности при растяжении у образцов из углепластика с перфорацией, выполненной на фрезерном станке, составляет 46,6%, а у образцов с перфорацией, выполненной при формовании плит углепластика, 62,9%. Это связано с тем, что при перфорации на фрезерном станке происходят повреждение углеродных волокон и «зарождение» концентраторов напряжения в образцах углепластика, что влечет за собой снижение их прочности. При перфорации образцов из углепластика при формовании происходит искривление углеродных волокон, что, естественно, приводит к снижению прочности по сравнению с исходными значениями, но снижение не такое значительное, как при перфорации, выполненной на фрезерном станке.

**Прочность при растяжении образцов из углепластика,
изготовленных из трех типов плит**

Тип плиты	Условный номер образца	Нагрузка, Н	Среднее значение нагрузки, Н	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	Относительное удлинение, %	Потеря прочности, %
1	1-1	38590	36072	710	72	0,60	—
1	1-2	36070		650	66	0,60	
1	1-3	33120		600	65	0,75	
1	1-4	36420		670	66	0,90	
1	1-5	36160		660	65	0,90	
2	2-1	18030	16800	275	48	0,65	53,4
2	2-2	18180		275	43	0,70	
2	2-3	16950		255	42	0,65	
2	2-4	16760		255	42	0,65	
2	2-5	14080		220	43	0,55	
3	3-1	19900	22684	300	55	0,60	37,1
3	3-2	19850		300	55	0,60	
3	3-3	22870		350	53	0,75	
3	3-4	25420		385	51	0,90	
3	3-5	25380		385	52	0,90	

Фрактографический анализ свидетельствует, что в зависимости от способа изготовления отверстий меняется характер разрушения образцов:

- в образцах 1-1–1-5 – разрушение хрупкое, происходит в плоскости поперечного сечения без расслаивания;
- в образцах 2-1–2-5 – разрушение хрупкое, происходит в плоскости поперечного сечения без расслаивания;
- в образцах 3-1–3-5 – разрушение хрупкое с фрагментацией на уровне волокон.

Заключения

Образцы, вырезанные из плит, перфорация в которых получена при формовании плиты, при растяжении дают результат на 25% выше, чем образцы, перфорация которых получена при обработке на станке с ЧПУ. Такой способ изготовления реальных панелей для ЗПК увеличивает прочность обшивки и снижает трудоемкость ее изготовления.

Библиографический список

1. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Макрушин К.В., Рысин Л.С. Полимерные композиционные материалы для изготовления пылезащитного устройства перспективного вертолетного двигателя // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №1 (50). С. 58–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.
2. Шершак П.В., Косарев В.А., Рябовол Д.Ю. Гибридные обшивки в сэндвич-конструкциях панелей пола летательных аппаратов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 35–41. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-35-41.
3. 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.
4. Краев И.Д., Шульдешов Е.М., Платонов М.М., Юрков Г.Ю. Обзор композиционных материалов, сочетающих звукозащитные и радиозащитные свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 60–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-60-67.
5. Шульдешов Е.М., Краев И.Д., Петрова А.П. Полимерный звукопоглощающий материал-конструкция для снижения шума на местности авиационных двигателей // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №2 (62). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.03.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-6-6.
6. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // *Крылья Родины*. 2019. №7–8. С. 54–58.
7. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // *Директор по маркетингу и сбыту*. 2017. №5–6. С. 40–44.

8. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for Aircraft Engineering // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2012. Vol. 82. No. 3. P. 158–167.
9. Дударев А.С. Анализ технологичности конструкций заполнителя звукопоглощающих панелей авиационных двигателей // Вестник СПГУ. 2013. №3 (72). С. 68–73.
10. Кириакиди С.К., Самохвалов В.В. Конструкция воздухозаборника самолетов: учеб. пособие. Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2013. 101 с.
11. Егер С.М., Мишин В.Ф., Лисейцев Н.К. и др. Проектирование самолетов: учебник для вузов / под ред. С.М. Егера. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1983. 616 с.
12. Глаголев А.Н., Гольдинов М.Я., Григоренко С.М. Конструкция самолетов: учебник для авиационных техникумов. М.: Машиностроение, 1975. 479 с.
13. Сидоров Д.Е. Моделирование формообразования отверстий при сверлении полимерных композиционных материалов // Вестник современных технологий. 2018. №4 (12). С. 69–75.
14. Звукопоглощающая панель: пат. 2307216 Рос. Федерация. №2005140791/03; заявл. 27.12.05; опубл. 27.09.07.
15. Способ изготовления панели звукопоглощающего устройства: пат. 2382698 Рос. Федерация. №2008134771/03; заявл. 25.08.08; опубл. 27.02.10.
16. Способ изготовления панели звукопоглощающего устройства: пат. 2384721 Рос. Федерация. №2008141667/06; заявл. 20.10.08; опубл. 20.03.10.
17. Звукопоглощающая сотовая панель: пат. 2686915 Рос. Федерация. №2017146121; заявл. 26.12.17; опубл. 06.05.19.
18. Звукопоглощающая сотовая панель: пат. 179829 Рос. Федерация. №2017115461; заявл. 09.02.16; опубл. 25.05.18.
19. Шульдешов Е.М., Краев И.Д., Платонов М.М. Полимерная композиционная звукопоглощающая панель // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №5 (53). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-7-7.
20. Звукопоглощающая панель: пат. 162637 Рос. Федерация. №2015153670/03; заявл. 14.12.15; опубл. 20.06.16.
21. Звукопоглощающая акустическая панель: пат. 162968 Рос. Федерация. №2015149996/03; заявл. 20.11.15; опубл. 10.07.16.
22. Шумозащитная звукопоглощающая панель: пат. 2542788 Рос. Федерация. №2013116704/03; заявл. 12.04.13; опубл. 20.10.14.
23. Применение пористых нетканых холстов в звукопоглощающих панелях: пат. 2560735 Рос. Федерация. №2012126805/03; заявл. 27.01.15; опубл. 20.08.15.
24. Способ изготовления звукопоглощающей панели, в частности, для использования в авиации: пат. 2519382 Рос. Федерация. №2011129699/05; заявл. 27.01.13; опубл. 10.06.14.
25. Проектирование мотоустановки среднемагистрального пассажирского самолета // Мир авиации. URL: <http://www.aviationsweb.ru/study-59-3.html> (дата обращения: 26.03.2020).
26. Зоншайн С.И. Аэродинамика и конструкция летательных аппаратов: учебник для вузов. М.: Высшая школа, 1966. 364 с.
27. РУДы и реверс // Sukhoi Superjet 100: Реальность против домыслов. URL: <http://superjet.wikidot.com/wiki:rud> (дата обращения: 12.02.2020).
28. Способ изготовления звукопоглощающей панели, в частности, для гондолы авиадвигателя: пат. 2450367 Рос. Федерация. №2009135690/28; заявл. 06.02.08; опубл. 10.04.11.
29. Сотовая конструкция для звукопоглощающей панели: пат. 2477223 Рос. Федерация. №2010119056/05; заявл. 27.11.11; опубл. 10.03.13.
30. Звукопоглощающая панель гондолы турбореактивного двигателя, оснащенная встроенными крепежными элементами: пат. 2579785 Рос. Федерация. №2013107955/06; заявл. 07.07.11; опубл. 10.04.16.
31. Максимов И.А., Секистов В.А. Двигатели самолетов и вертолетов: основы устройства и летной эксплуатации. М.: Воениздат, 1977. 343 с.
32. Лизин В.Т., Пяткин В.А. Проектирование тонкостенных конструкций. М.: Машиностроение, 1976. 408 с.
33. Звукопоглощающая панель для эжекторного сопла: пат. 2526215 Рос. Федерация. №2011100140/28; заявл. 27.07.12; опубл. 20.08.14.
34. ОНПП «Технология» улучшили звукопоглощающие панели для авиационных двигателей. URL: https://plastinfo.ru/information/news/36950_07.03.2018/?top=7 (дата обращения: 14.02.2020).

УДК 66.017

Я.С. Кузин¹, И.А. Козлов¹, С.В. Сибилева¹, М.А. Фомина¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПЭО НА ИХ СТАБИЛЬНОСТЬ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-102-112

Проведены исследования работоспособности различных вариантов компонентного состава щелочных электролитов плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). В качестве компонентов водных растворов использовались техническое жидкое стекло, NaOH, Na₂B₄O₇, Na₃PO₄, NaAlO₂. Все компоненты исследуемых электролитов являются наиболее распространенными для применения в процессах ПЭО алюминиевых сплавов. Проведена оценка влияния компонентного состава электролитов на их стабильность в течение 30 сут экспозиции, по результатам которой выбраны наиболее стабильные составы. Проведены исследования структуры и свойств покрытий, формируемых на образцах из алюминиевого сплава АК6 в процессе ПЭО. Установлены зависимости твердости покрытий и их скорости роста от состава электролита. Предложены возможные варианты роста покрытий в процессе ПЭО при различном компонентном составе электролитов.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, плазменное электролитическое оксидирование, стабильность электролита, свойства ПЭО-покрытия.

Ya.S. Kuzin¹, I.A. Kozlov¹, S.V. Sibileva¹, M.A. Fomina¹

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF COMPONENT COMPOSITION OF PEO ELECTROLYTES ON THEIR STABILITY AND COATING PROPERTIES

The efficiency of various variants of the component composition of alkaline electrolytes of plasma electrolytic oxidation (PEO) was studied. Technical liquid glass, NaOH, Na₂B₄O₇, Na₃PO₄, and NaAlO₂ were used as components of aqueous solutions. All of the studied components of electrolytes are the most common for use in PEO processes of aluminum alloys. The influence of the component composition of electrolytes on their stability during 30 days of exposure was evaluated, and the most stable compositions were selected. The structure and properties of coatings formed on samples of aluminum alloy AK6 during PEO are studied. The dependences of the hardness of coatings and their growth rate on the composition of the electrolyte are established. Possible variants of coating growth in the PEO process with different component composition of electrolytes are proposed.

Keywords: aluminum alloys, plasma electrolytic oxidation, electrolyte stability, PEO properties.

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

Введение

Повышению весовой эффективности конструкций летательных аппаратов в современной авиационной технике уделено большое внимание [1]. Наряду с выбором оптимальных конструкторских решений ведутся работы и по повышению прочностных

и весовых свойств алюминиевых сплавов. В течение всего прошлого века и до настоящего времени актуальными являются работы по совершенствованию химического состава [2–4], технологии выплавки [5–7], деформации [8–10], термической [11–12], химической и электрохимической обработок [13–15] алюминиевых сплавов как основного конструкционного материала.

Одновременно с современными технологиями изготовления сплавов на основе алюминия развиваются и технологии их антикоррозионной защиты неметаллическими неорганическими покрытиями и обработки поверхности [16–19]. В настоящее время в мировой практике представлено чрезвычайно большое количество вариантов химических и электрохимических технологий нанесения покрытий. Особенно актуальным для алюминия и его сплавов является формирование на поверхности плазменных электролитических оксидированных (ПЭО) покрытий с целью повышения износостойкости поверхности [20–22]. Формируемые в процессе плазменного электролитического оксидирования высокотемпературные фазы, такие как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, могут существенно повысить механические свойства поверхности [23]. Отличительной чертой технологии нанесения ПЭО-покрытий от остальных электрохимических процессов является низкое содержание солей в используемых электролитах [24–26].

Технология плазменного электролитического оксидирования является довольно вариативной, что обусловлено широкими возможностями токовых режимов и возможностью реализации микроплазменного искрения практически на всех металлических материалах, даже на стали [27–31]. Однако практические вопросы применения данной технологии затрагиваются в открытой печати незначительно. Крайне мало известно также о работоспособности электролитов в течение времени, что немаловажно при промышленном освоении технологии.

На основании вышеизложенного исследование влияния компонентного состава электролитов ПЭО на их стабильность и свойства покрытий является актуальной задачей, а полученные результаты позволят расширить внедрение технологии плазменного электролитического оксидирования на предприятиях отрасли.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 17.1. «Экологически безопасные, плазменные электролитические покрытия для легких сплавов».

Материалы и методы

Исследования проводили на образцах деформируемого алюминиевого сплава АК6, изготовленных из прутка диаметром 60 мм (для каждого варианта использовали по 5 и более образцов). Содержание основных легирующих элементов в сплаве АК6 следующее, % (по массе):

Al	Cu	Si	Mg	Mn
Основа	1,8–2,6	0,7–1,2	0,4–0,8	0,4–0,8

Подготовка поверхности образцов перед нанесением ПЭО-покрытия заключалась в травлении образцов в растворе щелочи при температуре 50–55 °С с последующим снятием шлама в растворе азотной кислоты при температуре 20–25 °С.

Формирование ПЭО-покрытия на поверхности образцов из алюминиевого сплава АК6 осуществляли в водном растворе электролитов, состав которых приведен в таблице. В качестве ванн для нанесения покрытий использовали емкости из поливинилхлорида, оборудованные системой поддержания постоянной температуры электролита.

**Состав электролитов для плазменного электролитического оксидирования
алюминиевого сплава**

Условный номер электролита	Количество компонента в электролите, г/л				
	ТЖС*	NaOH	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₃ PO ₄	NaAlO ₂
1	10	10	—	—	—
2	10	10	5	—	—
3	10	10	—	5	—
4	10	10	—	—	5
5	—	10	10	—	—
6	—	10	—	10	—
7	—	10	—	—	10
8	10	—	10	—	—
9	10	—	—	10	—
10	10	—	—	—	10

* Техническое жидкое стекло.

Значения pH различных электролитов измеряли с использованием pH-метра S400 Seven Excellence производства фирмы Mettler-Toledo International. При измерениях использовали твердотельный электрод InLab Expert, обеспечивающий точность 0,01 единицы pH в диапазоне от 0,1 до 14 pH. Температуру электролитов поддерживали постоянной. На каждый вариант приходилось не менее 3 измерений с последующим расчетом среднего значения.

Выдержку приготовленных электролитов проводили в непрозрачной полиэтиленовой таре с неплотно закрытой крышкой, что обеспечивало взаимодействие воздуха с электролитами. Емкости с электролитами хранили в лабораторных условиях при постоянной температуре, варьирующейся от 20 до 24 °С, и относительной влажности воздуха в пределах 30–40%.

В качестве источника тока использовали установку плазменного электролитического оксидирования MicroArc 3.0 производства ООО НПП «ИНСИТЕК», обеспечивающую амплитуду катодного и анодного поляризующих импульсов до 600 В. Значения плотности тока, длительности импульсов, соотношений амплитуд анодного и катодного импульсов тока для всех исследуемых вариантов оставались неизменными.

Для определения толщины формируемых ПЭО-покрытий использовали толщиномер MiniTest 2100 и датчик N02, работающий по методу вихревых токов. Перед каждой серией измерений прибор калибровали на необходимый диапазон толщины. Проводили не менее 5 измерений толщины покрытия на различных участках поверхности образца, после чего фиксировали среднее значение толщины покрытия и среднее отклонение от него.

Исследования структуры ПЭО-покрытия проводили методом электронной сканирующей микроскопии с помощью сканирующего микроскопа в режиме эмиссии вторичных (SEI) и обратноотраженных (BEC или COMPO) электронов. Для исследований использовали поперечные шлифы образцов из алюминиевого сплава с ПЭО-покрытием. Для каждого из таких образцов количество областей исследования выбирали индивидуально, исходя из его толщины, но так, чтобы количество областей сканирования составляло не менее 5, но не более 15. Размеры областей сканирования выбирали таким образом, чтобы минимальная площадь каждой области была в диаметре не менее 3 мкм.

Микротвердость покрытия измеряли по методу Виккерса на приборе Emcotest Durascan на поперечном шлифе путем определения величины отпечатка индентора,

внедряемого при заданной и постоянной нагрузке 0,0981 Н в течение 15 с. В качестве индентора применяли четырехгранную алмазную пирамидку с углом при вершине, равным 136 градусов. Количество точек измерения составляло не менее 5 на каждый образец. Значения твердости вычисляли в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 путем деления нагрузки F на квадрат среднеарифметического значения диагонали отпечатка:

$$HV=0,189F/d^2,$$

где F – нагрузка на индентор, Н; d – среднеарифметическое значение длин диагоналей d_1 и d_2 отпечатка пирамидки на исследуемом объекте, мм.

Результаты и обсуждение

С учетом анализа научно-технической информации и на основании имеющегося научно-технического задела для исследований выбраны и приготовлены образцы составов электролитов (см. таблицу), являющихся наиболее перспективными для формирования ПЭО-покрытий на поверхности образцов из алюминиевого сплава АК6. Следует отметить, что большинство электролитов имели в качестве основного компонента техническое натриевое жидкое стекло. Очередность введения компонентов оставалась одинаковой для всех исследуемых вариантов. Первым вводили техническое жидкое стекло, затем едкий натр и далее остальные компоненты. При отсутствии в составе технического жидкого стекла первым растворяли едкий натр, затем остальные компоненты.

Основным критерием получения стабильных результатов при реализации плазменного электролитического оксидирования является стабильность химического состава электролита. Для оценки стабильности состава проведены исследования pH растворов, а также визуальное наблюдение внешнего вида растворов в течение 30 сут. Установлено, что электролиты 1–3 и 5–9 полностью прозрачные, все компоненты растворяются полностью. Электролиты 4 и 10 при смешивании имели мутный белый цвет, их внешний вид представлен на рис. 1.

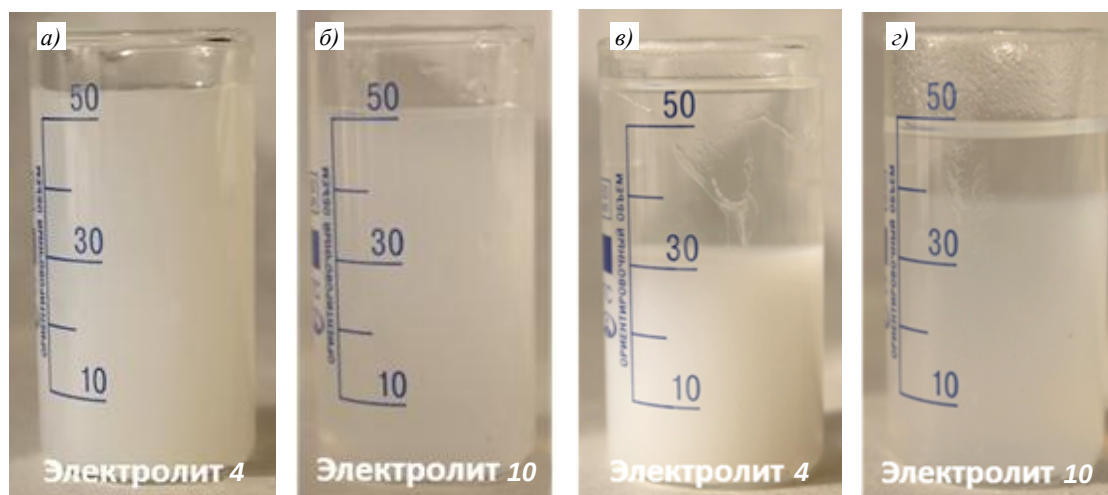
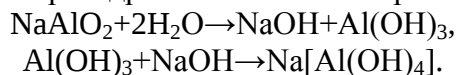


Рис. 1. Внешний вид электролитов 4 и 10 до (а, б) и после выдержки (в, г)

На основании полученных данных предположили, что алюминат натрия в щелочной среде образует тетрагидроксоалюминат натрия



Полученные во время выдержки результаты измерений значения кислотности электролитов представлены на рис. 2. Установлено, что изменение pH электролитов с течением времени минимальное, а введение натрия тетраборнокислого в электролит без технического жидкого стекла приводит к меньшему защелачиванию раствора. При этом если в растворе присутствует жидкое стекло, pH существенно возрастает и достигает значений >13 . Следует отметить, что при выбранных концентрациях жидкого стекла и едкого натра все варианты растворов, имеющих данные компоненты в своем составе, обладают значением pH, превышающим или близким к 13.

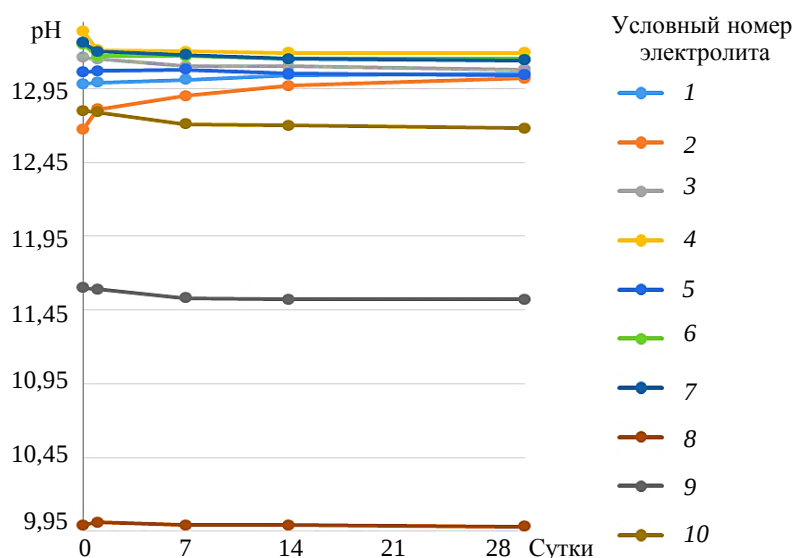


Рис. 2. Изменение pH электролитов при выдержке в течение 30 сут

При использовании натрия тетраборнокислого наблюдается незначительное возрастание показателя pH с 12,67 до 13,02 в водном растворе, содержащем щелочь и жидкое стекло, т. е. введение натрия тетраборнокислого не влияет на pH.

Во всех рассматриваемых вариантах при введении алюмината натрия в первоначальный момент времени pH раствора существенно больше, чем после выдержки. Данный результат косвенно подтверждает предположение о взаимодействии ионов алюминия с компонентами раствора, что приводит к образованию труднорастворимых солей и, как следствие, к потере стабильности.

Использование тринатрийфосфата аналогично применению алюмината – натрия повышает pH растворов, однако эти изменения не столь существенны. Одновременно с этим следует отметить, что тринатрийфосфат может выступать в качестве стабилизатора соединений кремния в щелочной среде.

Работоспособность полученных электролитов до и после длительной выдержки определяли путем реализации процесса плазменного электролитического оксидирования с последующим визуальным контролем поверхности образцов из алюминиевых сплавов, при наличии покрытия производился анализ его свойств (толщина, твердость).

По результатам визуального контроля процесса плазменного электролитического оксидирования выявлено, что в электролитах 1–3, 8 и 9, как после приготовления, так и после длительной выдержки, процесс нанесения протекает равномерно, без резких скачков напряжения. Зажигание микроплазменных разрядов на поверхности образцов происходит практически сразу после наложения поляризующего напряжения. На протяжении всего времени оксидирования наблюдалось стабильное горение

микроплазменных разрядов. Визуальный контроль поверхности образцов по окончании оксидирования показал, что ПЭО-покрытие имеет равномерный серый цвет, без явных дефектов в виде протравленной поверхности или непокрытых участков, что указывает на работоспособность данных электролитов.

В электролитах 4–7 процесс плазменного электролитического оксидирования протекает нестабильно или вовсе не происходит зажигания микроплазменных разрядов. Искрение на поверхности прекращается спустя 10–20 мин после наложения поляризующего напряжения, что не позволяет сформировать покрытие необходимой толщины. По результатам визуального контроля поверхности образцов после оксидирования установлено, что поверхность имеет металлический цвет, без признаков наличия ПЭО-покрытия. Внешний вид образцов представлен на рис. 3. Можно предположить, что формирования покрытия на поверхности образцов не происходит из-за высокого травящего эффекта электролита, а также из-за отсутствия соединений кремния, способствующих образованию матрицы ПЭО-покрытия. На основании этого установлено, что данные электролиты не могут быть использованы в данной работе.

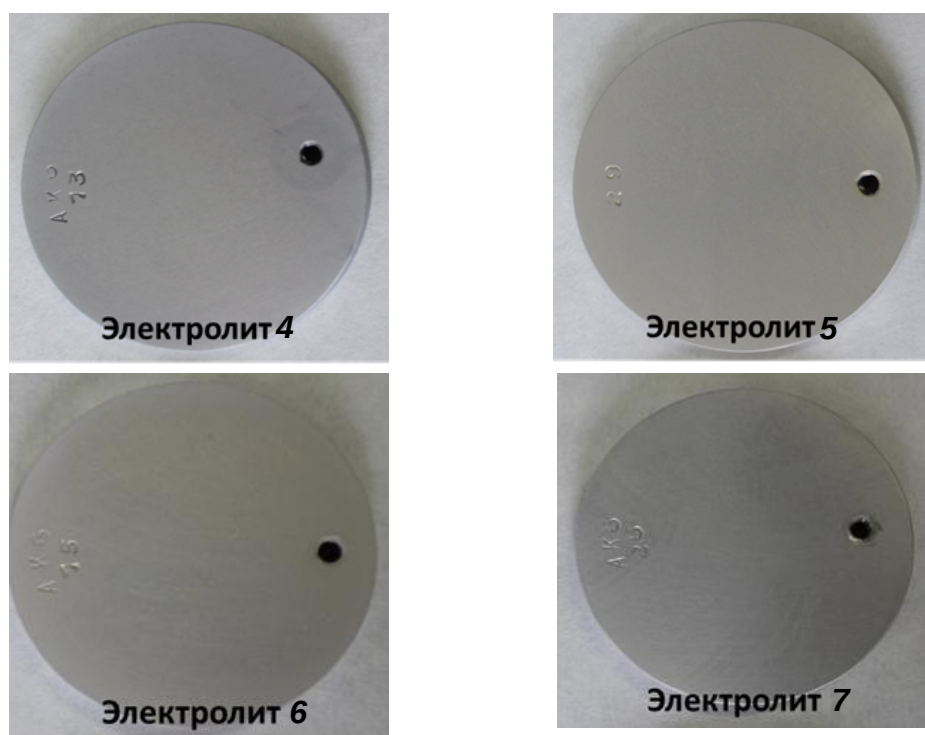
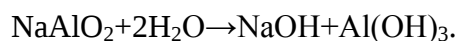


Рис. 3. Внешний вид образцов из сплава АК6 после обработки с помощью плазменного электролитического оксидирования в электролитах, выдержанных в течение 30 сут

В процессе оксидирования образца в электролите 10 установлено, что покрытие сформировалось только при применении вновь приготовленного раствора. При осуществлении длительной выдержки в электролите образовывался осадок и формирования покрытия не происходило. По окончании оксидирования на поверхности образца формируется гелеобразная масса, препятствующая образованию покрытия (рис. 4).

Эффект образования на поверхности образца гелеобразной массы предположительно связан с насыщением электролита гидроксидом алюминия за счет длительного взаимодействия с водой:



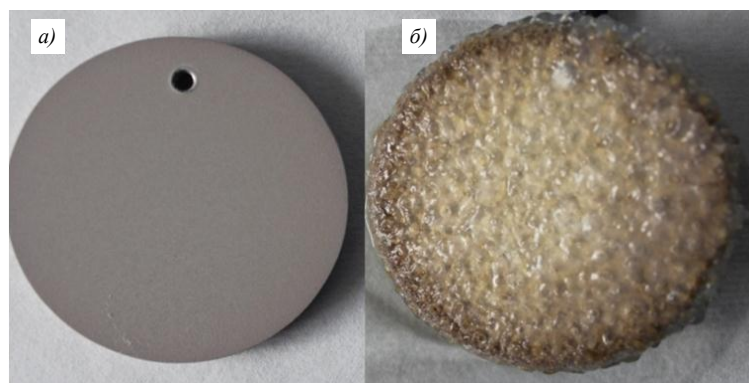
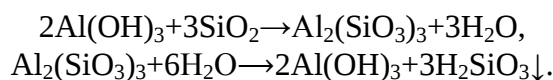


Рис. 4. Внешний вид образца с покрытием после обработки в электролите 10:
а – вновь приготовленный электролит; б – электролит после выдержки в течение 30 сут

Последующая реализация процесса плазменного электролитического оксидирования приводит к локальному разогреву приповерхностной зоны у алюминиевого образца, что, возможно, связано с образованием соединений алюминия и кремния и их осаждению на обрабатываемую поверхность в виде гелеобразной массы:



Далее проведен анализ свойств покрытий, полученных на образцах составов электролитов 1–3, 8 и 9. Установлено, что максимальная микротвердость ПЭО-покрытия на сплаве АК6 достигается при использовании электролита 9 и составляет 1031 НВ. Одновременно с этим следует отметить благоприятное воздействие введения в силикатно-щелочной электролит боратов и фосфатов. Микротвердость ПЭО-покрытия увеличивается с 544 до 700 НВ (рис. 5).

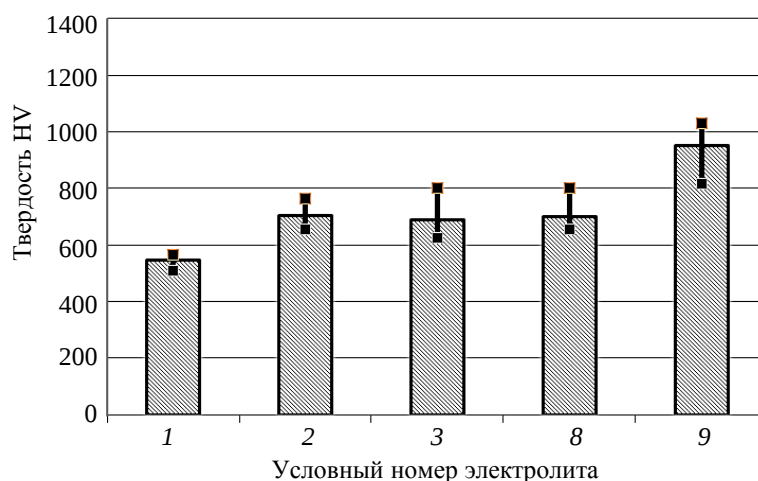


Рис. 5. Микротвердость ПЭО-покрытия, сформированного в различных электролитах после выдержки в течение 30 сут

Одновременно с этим проведен анализ толщины ПЭО-покрытия. Установлено, что максимальная толщина и скорость роста покрытия наблюдаются при использовании электролитов 8 и 9. Введение боратов в состав силикатного электролита увеличивает скорость роста ПЭО-покрытия, а введение фосфатов, наоборот, снижает. Данный факт предположительно связан с изменением pH растворов. Чем больше данный

показатель, тем интенсивнее происходят процессы травления, что также подтверждается сравнением толщин покрытий, полученных в электролитах с едким натром и без него (рис. 6).

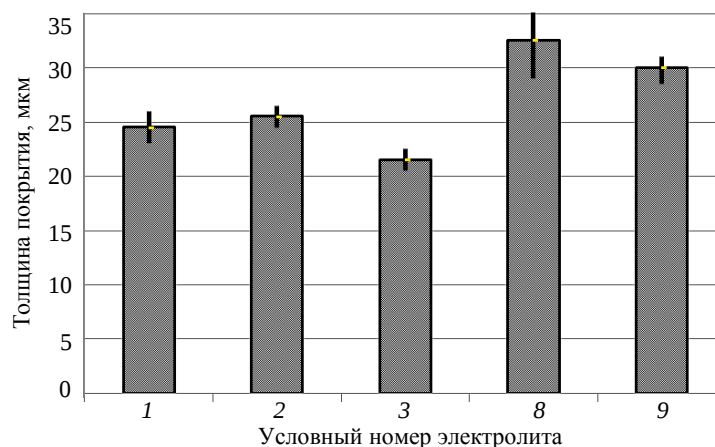


Рис. 6. Толщина ПЭО-покрытия, сформированного в различных электролитах после выдержки в течение 30 сут

Исследования структуры ПЭО-покрытия показали, что наибольшей сквозной пористостью обладает покрытие, сформированное в электролите 1. Одновременно с этим следует отметить, что практически на всех образцах наблюдается послойное строение покрытия. Верхний слой имеет меньшее количество дефектов и в зависимости от состава электролита его вклад в общую толщину покрытия различный. Наименьшее соотношение толщины внешнего слоя к общей толщине наблюдается у покрытий, сформированных в электролитах 8 и 9, максимальное – у покрытий, сформированных в электролитах 1 и 3.

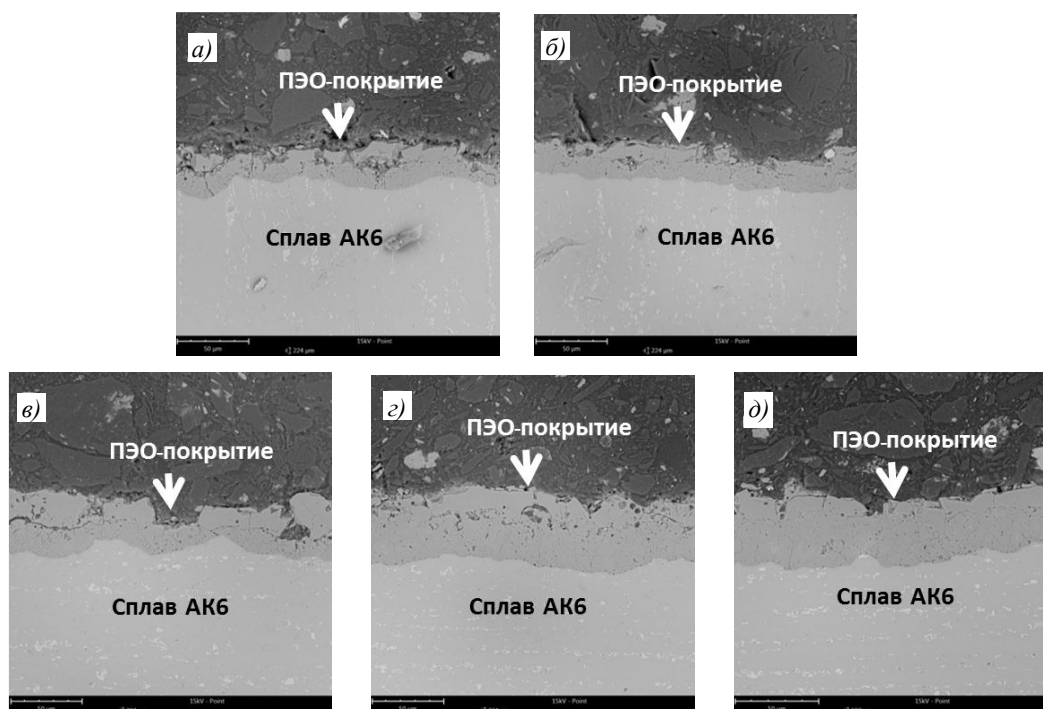


Рис. 7. Поперечные шлифы ПЭО-покрытий, сформированных в различных электролитах

При анализе структуры внутреннего слоя ПЭО-покрытия установлено, что наименьшее количество дефектов наблюдается при использовании электролитов 8 и 9, а наибольшее – при использовании электролитов 1 и 2. Дефекты имеют форму трещин и в большинстве случаев располагаются вертикально, имея начало практически у границы раздела «металл–покрытие». Другой вид дефектов не выходит на поверхность – это внутренние поры, имеющие форму сферы или эллипса. В покрытиях, сформированных в электролитах 1–3, также присутствуют протяженные внутренние дефекты на границе раздела слоев покрытий – внутреннего и внешнего (рис. 7).

Заключения

Проведенные исследования показали, что добавки типа алюмината натрия в электролиты, содержащие техническое жидкое стекло, существенно снижают стабильность системы и не обеспечивают формирование покрытия с высоким уровнем свойств.

Высокое содержание солей натрия и, возможно, других щелочноземельных металлов приводит к снижению скорости роста ПЭО-покрытия на алюминиевом сплаве АК6 из-за высокой травящей способности электролита.

Введение в состав силикатного электролита соли фосфорной кислоты обеспечивает получение комплексных соединений, позволяющих стабилизировать ионы кремния в щелочной среде и тем самым повысить устойчивость системы в течение длительного времени хранения.

Введение в состав силикатного электролита натрия тетраборнокислого позволяет увеличить количество ионов в объеме электролита и повысить скорость роста покрытия. Одновременно с этим pH электролита имеет наиболее низкое значение, что снижает травящую способность и благоприятно сказывается на структуре ПЭО-покрытия.

По результатам исследований наиболее предпочтительными для плазменного электролитического оксидирования сплава АК6 можно считать растворы электролитов, включающие техническое жидкое стекло, тринатрийфосфат и/или натрий тетраборнокислый, при этом значение pH электролита должно быть в интервале значений от 9 до 12. С целью достижения высоких свойств ПЭО-покрытия необходима оптимизация концентраций компонентов.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмостеклопластики на их основе // Цветные металлы. 2016. №8. С. 86–91.
2. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Сбитнева С.В. и др. Формирование метастабильных фаз при распаде твердого раствора в процессе искусственного старения Al-сплавов // Технология легких сплавов. 2016. №3. С. 7–17.
3. Han L.N., Sui Y.D., Wang Q.D. et al. Effects of Nd on microstructure and mechanical properties of cast Al–Si–Cu–Ni–Mg piston alloys // Alloys Compound. 2017. No. 695. P. 1566–1572.
4. Ключков Г.Г., Грушко О.Е., Ключкова Ю.Ю., Романенко В.А. Промышленное освоение высокопрочного сплава В-1469 системы Al–Cu–Li–Mg // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. №7. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-1-1.
5. Li S., He C., Fu J., Xu J., Wang Z. Evolution of microstructure and properties of novel aluminum-lithium alloy with different roll casting process parameters during twin-roll casting // Materials Characterization. 2020. Vol. 161. Art. 110145. DOI: 10.1016/j.matchar.2020.110145.
6. Han J., Wang J., Zhang M., Niu K. Susceptibility of lithium containing aluminum alloys to cracking during solidification // Materialia. 2019. Vol. 5. Art. 100203. DOI: 10.1016/j.mtl.2018.100203.

7. Meriç C. Physical and mechanical properties of cast under vacuum aluminum alloy 2024 containing lithium additions // *Materials Research Bulletin*. 2000. Vol. 35. Issue 9. P. 1479–1494.
8. Ghosh A., Adesola A., Szpunar J.A. et al. Effect of tempering conditions on dynamic deformation behaviour of an aluminium-lithium alloy // *Materials & Design*. 2015. Vol. 81. P. 1–10.
9. Nayan N., Gurao N.P., Narayana Murty S.V.S. et al. Microstructure and micro-texture evolution during large strain deformation of an aluminium-copper-lithium alloy AA2195 // *Materials & Design*. 2015. Vol. 65. P. 862–868.
10. Odeshi A.G., Tiamiyu A.A., Das D. et al. High strain-rate deformation of T8-tempered, cryo-rolled and ultrafine grained AA 2099 aluminum alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 754. P. 602–612.
11. Yang H.L., Ji S.X., Fan Z.Y. Effect of heat treatment and Fe content on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al–Si–Cu alloys // *Materials & Design*. 2015. No. 85. P. 823–832.
12. Лукин В.И., Иода Е.Н., Пантелеев М.Д., Скупов А.А. Влияние термической обработки на характеристики сварных соединений высокопрочных алюминийлитиевых сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2015. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-6-6.
13. Yoganandan G., Balaraju J.N., Low C.H.C. et al. Electrochemical and long term corrosion behavior of Mn and Mo oxyanions sealed anodic oxide surface developed on aerospace aluminum alloy (AA2024) // *Surface & Coatings Technology*. 2016. No. 288. P. 115–125.
14. Антипов В.В., Чесноков Д.В., Козлов И.А., Волков И.А., Петрова А.П. Подготовка поверхности алюминиевого сплава В-1469 перед применением в составе слоистого гибридного материала // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №4 (64). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-59-65.
15. Ma Y., Zhou X., Liao Y. et al. Effect of anodizing parameters on film morphology and corrosion resistance of AA2099 // *Journal of The Electrochemical Society*. 2016. No. 163 (7). P. 369–376.
16. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Сенаторова О.Г. Слоистые алюмостеклопластики СИАЛ-1441 и сотрудничество с AIRBUS и TU DELFT // *Цветные металлы*. 2013. №9. С. 50–53.
17. Павловская Т.Г., Волков И.А., Козлов И.А., Наприенко С.А. Экологически улучшенная технология обработки поверхности алюминиевых сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2016. №7 (43). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-2-2.
18. Способ получения покрытия на алюминиевых сплавах: пат. 2547983 Рос. Федерация. №2014114615/02; заявл. 14.04.14; опубл. 10.04.15; Бюл. №10.
19. Дуюнова В.А., Козлов И.А., Оглодков М.С., Козлова А.А. Современные тенденции анодного оксидирования алюминий-литиевых и алюминиевых сплавов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №8 (80). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-79-89.
20. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.
21. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2 т. / под ред. И.В. Суминова. М.: Техносфера, 2011. Т. 2. 512 с.
22. Ракоч А.Г., Бардин И.В. Микродуговое оксидирование легких сплавов // *Металлург*. 2010. №6. С. 58–61.
23. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Повышение износостойкости деталей газонфтяного оборудования за счет реализации эффекта избирательного переноса и создания износостойких покрытий // *Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий: сб. науч. тр. / Моск. ин-т нефтехимической и газовой пром-сти им. И.М. Губкина. М., 1985. Вып. 185. С. 54–64.*
24. Jovović J., Stojadinović S., Šišović N.M., Konjević N. Spectroscopic characterization of plasma during electrolytic oxidation (PEO) of aluminium // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 24–28.

25. Parfenov E.V., Yerokhin A., Nevyantseva R.R., Gorbatkov M.V. Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. P. 2–22.
26. Hussein R.O., Northwood D.O., Nie X. Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process // *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*. 2010. No. 28. P. 766–773.
27. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В. Композиционные защитные покрытия на поверхности стали // *Коррозия: материалы, защита*. 2007. №11. С. 27–33.
28. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л. и др. Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана // *Коррозия: материалы, защита*. 2007. №2. С. 20–25.
29. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г. и др. Силикатные защитные покрытия на стали // *Коррозия: материалы, защита*. 2009. №11. С. 26–32.
30. Kim G.W., Kim Y.S., Shin D.H. et al. Influence of ZrO_2 incorporation into coating layer on electrochemical response of low-carbon steel processed by electrochemical plasma coating // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. No. 1. P. 314–318.
31. Минаев А.Н., Гнеденков А.С., Гнеденков С.В. и др. Многофункциональные защитные покрытия для судового энергетического оборудования // *Морские интеллектуальные технологии*. 2013. №S1. С. 49–55.

УДК 66.017

Д.А. Добрынин¹, И.В. Яцюк¹, О.Н. Доронин¹**УДАЛЕНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ С ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-113-121

Приведен обзор способов химического и электрохимического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана (TiN) и циркония (ZrN) с поверхности деталей из различных материалов, которые могут быть использованы для удаления дефектных и отработанных покрытий с поверхности лопаток компрессора и других деталей газотурбинных двигателей (ГТД) из титановых сплавов. Показаны основные недостатки описанных способов применительно к удалению упрочняющих покрытий с поверхности лопаток компрессора и других деталей ГТД из титановых сплавов. С учетом недостатков имеющихся способов, во ФГУП «ВИАМ» разработаны эффективные способы химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности деталей из титановых сплавов и даны рекомендации по контролю полноты удаления покрытий.

Ключевые слова: химическое и электрохимическое удаление покрытий, упрочняющее покрытие, нитрид титана, нитрид циркония, титановый сплав.

D.A. Dobrynin¹, I.V. Iatsyuk¹, O.N. Doronin¹**REMOVAL OF HARDENING COATINGS BASED ON TITANIUM NITRIDE AND ZIRCONIUM NITRIDE FROM THE SURFACE OF PARTS MADE OF TITANIUM ALLOYS**

Provides an overview of the methods of chemical and electrochemical removal of hardening coatings based on titanium nitride (TiN) and zirconium nitride (ZrN) from the surface of parts made of various materials that can be used to remove defective and waste coatings from the surface of compressor blades and other parts of gas turbine engines (GTE) from titanium alloys. The main disadvantages of the described methods are shown in relation to the removal of hardening coatings from the surface of compressor blades and other GTE parts made of titanium alloys. Taking into account the shortcomings of the available methods, FSUE «VIAM» has developed effective methods for chemical removal of hardening coatings based on titanium nitride and zirconium nitride from the surface of parts made of titanium alloys, and recommendations are given for controlling the completeness of removal of coatings.

Keywords: chemical and electrochemical removal of coatings, hardening coating, titanium nitride, zirconium nitride, titanium alloy.

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

Защитные упрочняющие покрытия из нитридов титана и циркония на лопатках компрессора и других деталях газотурбинных двигателей (ГТД) [1–7], как правило, при эксплуатации подвергаются физико-химическому воздействию: эрозионному разрушению песчаной пылью и газовой коррозии при сгорании топлива. Лопатки компрессора

с отработанным или дефектным упрочняющим покрытием могут быть повторно использованы после ремонта [8], включающего удаление дефектных слоев покрытия или покрытия целиком, подготовку поверхности лопатки под повторное нанесение покрытия и непосредственно процесс нанесения покрытия с последующим контролем качества нанесенного покрытия. Для удаления покрытий используют механический, химический и электрохимический методы. Восстановление покрытий производят по серийным технологиям предприятий отрасли.

В России наиболее распространенными способами удаления упрочняющих покрытий из нитридов титана и циркония с поверхности лопаток компрессора и других деталей ГТД из титановых сплавов являются химический и электрохимический методы с использованием растворов и электролитов на основе неорганических кислот и гидроксидов щелочных металлов.

В Уфимском государственном авиационном техническом университете (УГАТУ) разработана технология химического удаления упрочняющего покрытия на основе нитрида титана с поверхности лопаток компрессора ГТД из титановых сплавов в растворе на основе плавиковой и азотной кислот с добавкой ингибитора травления фениламина при комнатной температуре [9]. Длительность обработки зависит от толщины удаляемого покрытия. По окончании обработки лопатку погружают в щелочной раствор для нейтрализации остатков кислотного раствора, промывают в горячей и холодной воде и подвергают очистке щеткой от продуктов травления покрытия. Высокое содержание плавиковой кислоты в растворе позволяет проводить процесс с большой скоростью, однако при этом значительно повышается скорость травления материала основы, в результате чего возможно растравливание материала лопатки и изменение ее геометрических параметров, приводящее к браку.

В ПАО «Химпром» (г. Новочебоксарск) разработана двухстадийная технология удаления упрочняющего покрытия на основе нитрида титана с поверхности деталей из нержавеющей стали [10]. На первой стадии проводят кратковременную электрохимическую обработку деталей в электролите на основе гидроксида калия при комнатной температуре, на второй стадии обработанное покрытие подвергают химическому травлению в горячем растворе серной кислоты. Недостатком технологии является ее многостадийность, из-за чего значительно повышается трудоемкость процесса удаления покрытия.

На Московском машиностроительном предприятии (ММП) им. В.В. Чернышева разработана технология двухстадийного удаления упрочняющего покрытия на основе нитрида циркония с поверхности лопаток ГТД из титановых сплавов [11]. На первой стадии проводят травление покрытия в растворе на основе азотной кислоты с добавкой плавиковой кислоты и хромового ангидрида, на второй стадии – удаление продуктов травления покрытия в торовой вибрационной установке путем обработки керамическими гранулами. Недостатками указанного способа являются существенная продолжительность и многостадийность процесса, в результате чего значительно повышается трудоемкость процесса удаления покрытия.

В УГАТУ предложены составы растворов на основе плавиковой, азотной, соляной и фосфорной кислот для химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности лопаток компрессора ГТД из сталей при комнатной температуре [12, 13]. Недостатками указанного способа являются многокомпонентность растворов для удаления покрытий, сложность их составления и корректирования и неприменимость данного способа для удаления покрытия из нитридов титана и циркония с поверхности лопаток компрессора из титановых сплавов.

В работе [14] описан способ химического удаления упрочняющего покрытия на основе нитрида титана с поверхности деталей из различных материалов в растворе на основе перманганата калия и гидроксида калия (натрия) при комнатной температуре. Недостатком указанного способа является его значительная продолжительность.

На ММП им. В.В. Чернышева разработан способ удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности лопаток компрессора ГТД из титановых сплавов и жаропрочных сталей сильноточным импульсным электронным пучком микросекундной длительности в рабочей камере сильноточного электронного ускорителя [15]. В АО «Вакууммаш» разработан способ электролитно-плазменного удаления (разновидность способов электрохимической обработки) упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности лопаток компрессора ГТД из титановых сплавов в электролите на основе солей плавиковой кислоты при высоких рабочем напряжении и температуре электролита [16]. Основными недостатками указанных способов являются высокая стоимость и энергоемкость используемого оборудования.

На основании анализа научно-технической литературы в области удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности лопаток компрессора и других деталей ГТД, во ФГУП «ВИАМ» для разработки способов удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония предложено использовать метод химической обработки в растворах на основе неорганических кислот и их солей.

В данной работе приведены результаты разработки способов химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности деталей из титанового сплава ВТ6, показана возможность разработки бескислотных составов растворов для удаления упрочняющих покрытий.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие коррозионные и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [17].

Материалы и методы

В работе использовали прямоугольные образцы из титанового сплава ВТ6. Состав сплава, из которого изготовлены образцы, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплава ВТ6 по ГОСТ 19807–91

Содержание элементов, % (по массе)										
Fe	C	Si	V	N	Ti	Al	Zr	O	H	Примесей
≤0,6	≤0,1	≤0,1	3,5–5,3	≤0,05	86,45–90,9	5,3–6,8	≤0,3	≤0,2	≤0,015	Прочих 0,3

Нанесение упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония на образцы из титанового сплава ВТ6 проводили на установке ионно-плазменного напыления покрытий МАП-3.

Для химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 использовали установку, разработанную во ФГУП «ВИАМ». Установка состоит из электролитической ванны, расположенной в вытяжном шкафу, системы поддержания температуры и фильтрации электролита, источника питания и может использоваться для проведения химических, электрохимических и электролитно-плазменных процессов.

Металлографические исследования для оценки толщины нанесенных упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония на образцы из титанового сплава ВТ6 и полноты удаления упрочняющих покрытий с поверхности образцов проводили на металлографическом микроскопе Olympus GX51 с цифровой системой обработки изображений при увеличениях $\times 500$ и $\times 1000$.

Металлофизические исследования поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 после удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония проводили на растворе электронном микроскопе JSM 6490LV с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа INCA x-sight.

Результаты и обсуждение

На образцы из титанового сплава ВТ6 по технологии ионно-плазменного напыления на установке МАП-3 наносили упрочняющие покрытия на основе нитридов титана и циркония.

По результатам металлографических исследований средняя толщина покрытий на основе нитридов титана и циркония составляет 5 и 30 мкм соответственно.

Микроструктуры образцов из титанового сплава ВТ6 с покрытиями на основе нитридов титана и циркония в исходном состоянии приведены на рис. 1.

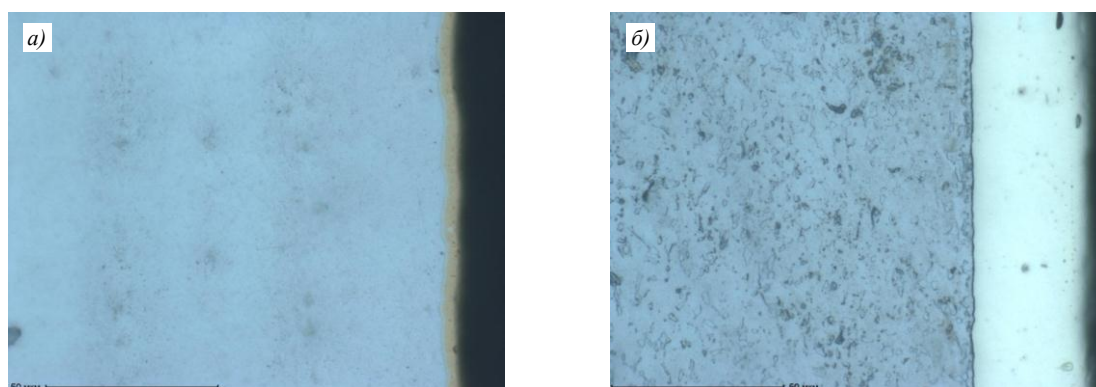


Рис. 1. Микроструктуры ($\times 1000$) образцов из сплава ВТ6 с покрытиями на основе нитридов титана (а) и циркония (б) в исходном состоянии

Разработаны составы растворов на основе неорганических кислот (кислотные) и на основе их солей (бескислотные), позволяющие проводить химическое удаление упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности деталей из титановых сплавов с наименьшим воздействием на материал основы.

Полноту удаления покрытий контролировали визуально – по изменению окраски поверхности образцов с насыщенно золотистой (для покрытия на основе нитрида титана) и бледно-золотистой (для покрытия на основе нитрида циркония) до серебристой, а также по появлению макроструктуры материала основы.

Результаты химического удаления упрочняющего покрытия на основе нитрида титана толщиной 5 мкм с поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 в зависимости от составов растворов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты удаления покрытия на основе нитрида титана толщиной 5 мкм		
Условный номер образца	Продолжительность удаления покрытия, мин	Состав раствора (кислотный/бескислотный)
1	29	Кислотный
2	31	Кислотный
3	30	Кислотный
4	165	Бескислотный
5	180	Бескислотный

Согласно полученным результатам, продолжительность удаления покрытия на основе нитрида титана в кислотном растворе приблизительно в 5,5 раза меньше

продолжительности удаления покрытия из нитрида титана в бескислотном растворе. При удалении покрытия в кислотном растворе необходимо строго соблюдать продолжительность выдержки образца в растворе, так как при передержке образца возможен сьем материала основы, приводящий к браку.

Внешний вид поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 до и после удаления покрытия на основе нитрида титана толщиной 5 мкм в кислотном и бескислотном растворах приведен на рис. 2. На рис. 3 приведены микроструктуры образцов после химического удаления покрытия на основе нитрида титана в кислотном и бескислотном растворах.

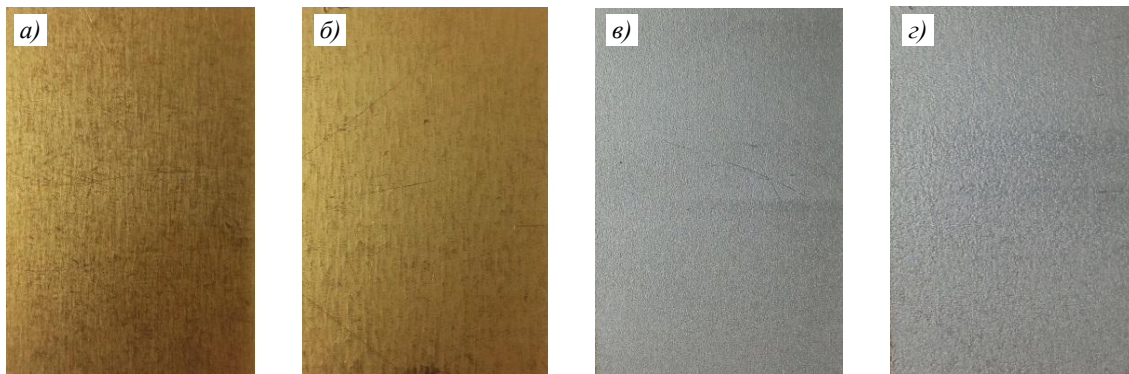


Рис. 2. Внешний вид поверхности образцов из сплава ВТ6 до (а, б) и после (в, з) удаления покрытия на основе нитрида титана в кислотном (в) и бескислотном (з) растворах

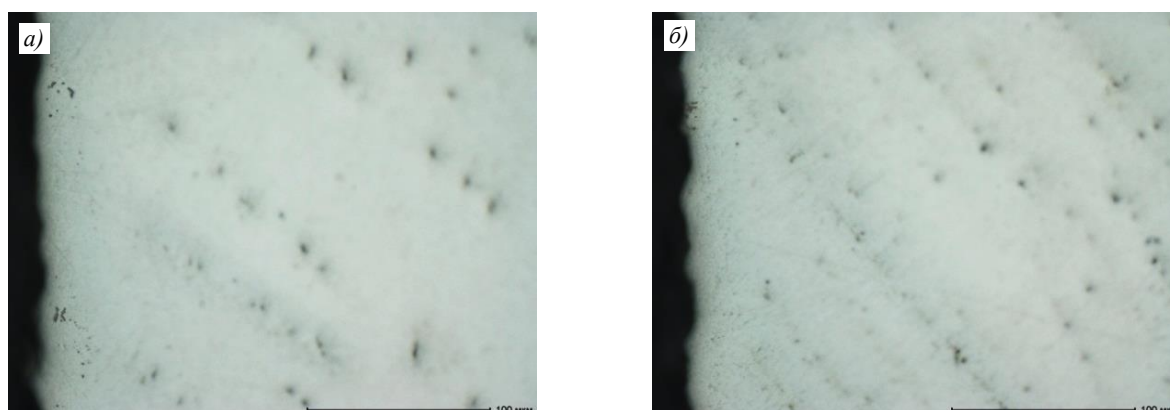


Рис. 3. Микроструктуры ($\times 500$) образцов после химического удаления покрытия на основе нитрида титана в кислотном (а) и бескислотном (б) растворах

На рис. 4 приведены результаты качественного рентгеноспектрального анализа поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 после химического удаления покрытия на основе нитрида титана в кислотном и бескислотном растворах соответственно, согласно которым химический состав поверхности образцов после удаления покрытия соответствует составу сплава.

По результатам металлографических и металлофизических исследований установлено, что покрытие на основе нитрида титана толщиной 5 мкм с поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 удалено, а материал основы имеет ровную поверхность без следов растравливания.

Результаты химического удаления упрочняющего покрытия на основе нитрида циркония толщиной 30 мкм с поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 в зависимости от составов растворов приведены в табл. 3.

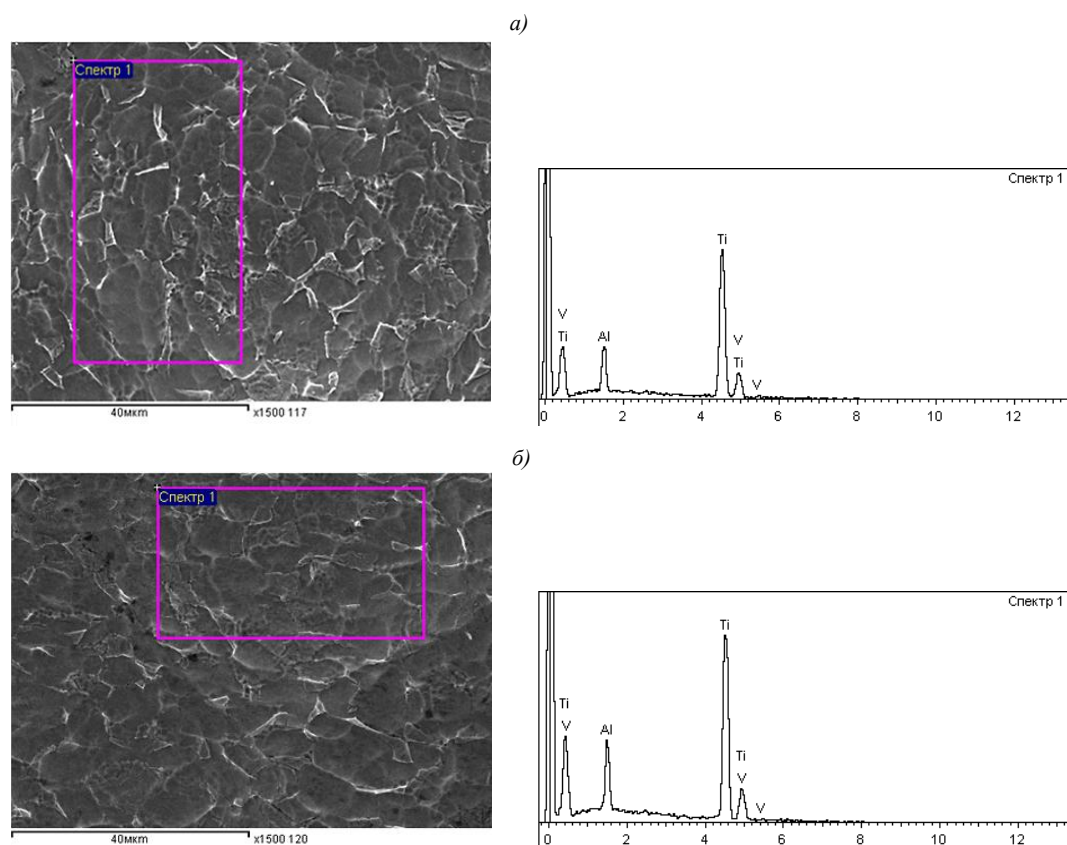


Рис. 4. Область анализа ($\times 1500$) и спектрограмма с указанного участка поверхности образца из сплава ВТ6 после удаления покрытия на основе нитрида титана в кислотном (а) и бескислотном (б) растворах

Таблица 3

Результаты удаления покрытия на основе нитрида циркония толщиной 30 мкм		
Условный номер образца	Продолжительность удаления покрытия, мин	Состав раствора (кислотный/бескислотный)
1	21	Кислотный
2	19	Кислотный
3	20	Кислотный
4	75	Бескислотный
5	70	Бескислотный
6	72	Бескислотный

Согласно полученным результатам, продолжительность удаления покрытия на основе нитрида циркония в кислотном растворе приблизительно в 3,5 раза меньше продолжительности удаления покрытия на основе нитрида циркония в бескислотном растворе.

Внешний вид поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 до и после удаления покрытия на основе нитрида циркония толщиной 30 мкм в кислотном и бескислотном растворах приведен на рис. 5.

На рис. 6 приведены микроструктуры образцов после химического удаления покрытия на основе нитрида циркония в кислотном и бескислотном растворах.

На рис. 7 приведены результаты качественного рентгеноспектрального анализа поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 после химического удаления покрытия на основе нитрида циркония в кислотном и бескислотном растворах соответственно, согласно которым химический состав поверхности образцов после удаления покрытия соответствует составу сплава.

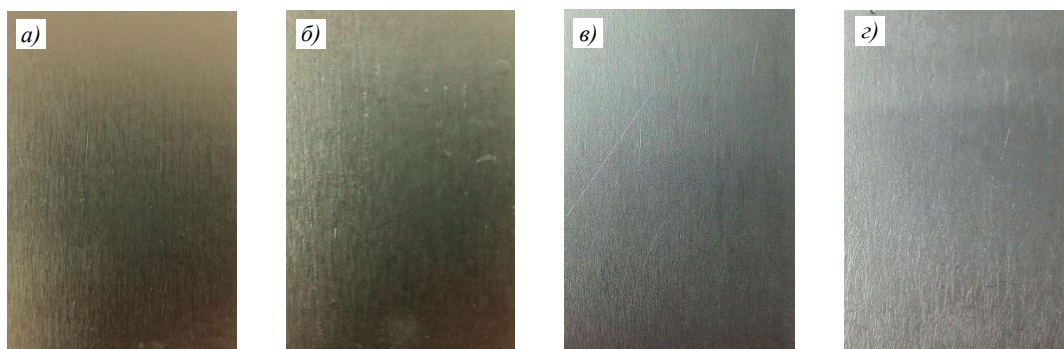


Рис. 5. Внешний вид поверхности образцов из сплава ВТ6 до (а, б) и после удаления (в, з) покрытия на основе нитрида циркония в кислотном (в) и бескислотном (з) растворах

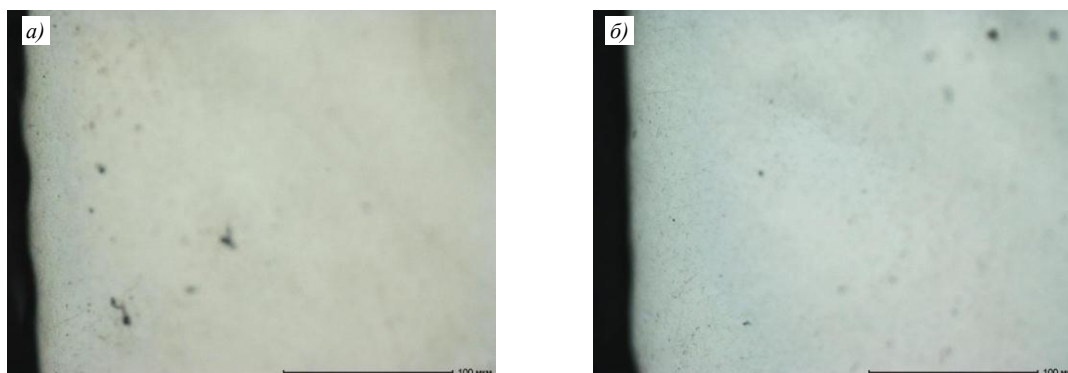


Рис. 6. Микроструктуры ($\times 500$) образцов после химического удаления покрытия на основе нитрида циркония в кислотном (а) и бескислотном (б) растворах

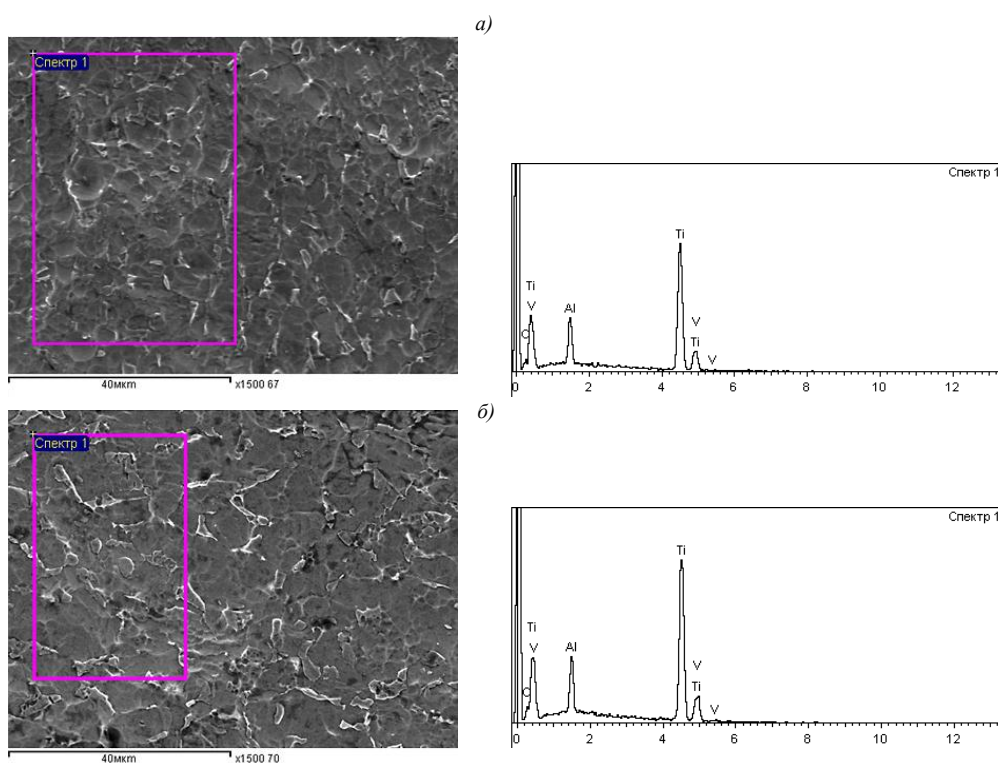


Рис. 7. Область анализа ($\times 1500$) и спектрограмма с указанного участка поверхности образца из сплава ВТ6 после удаления покрытия на основе нитрида циркония в кислотном (а) и бескислотном (б) растворах

По результатам металлографических и металлофизических исследований установлено, что покрытие на основе нитрида циркония толщиной 30 мкм с поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 удалено, а материал основы имеет ровную поверхность без следов растравливания.

Заключения

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны способы и предложены кислотные и бескислотные составы растворов для химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности деталей из титановых сплавов.

Установлено, что продолжительность удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония в кислотном растворе соответственно в 3,5 и 5,5 раза меньше продолжительности удаления таких же покрытий в бескислотном растворе. При удалении покрытий в кислотном растворе необходимо строго соблюдать продолжительность выдержки деталей в растворе во избежание растравливания материала основы.

Разработанные способы химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония могут быть использованы для удаления дефектных и отработанных покрытий с поверхности лопаток компрессора и других деталей ГТД из титановых сплавов. Контроль полноты удаления покрытий можно осуществлять как визуально – по изменению цвета поверхности с насыщенно-золотистого (для покрытия на основе нитрида титана) и бледно-золотистого (для покрытия на основе нитрида циркония) до серебристого (цвет материалы основы из титанового сплава), так и по проявлению макроструктуры материала основы, что значительно облегчает определение момента окончания процесса.

Таким образом, разработанные способы химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности деталей из титановых сплавов могут быть использованы на предприятиях для ремонта лопаток компрессора и других деталей ГТД.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 60–70.
2. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Защитные покрытия лопаток турбин перспективных ГТД // Газотурбинные технологии. 2001. №2 (12). С. 30–32.
3. Попова С.В., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Добрынин Д.А. Особенности электролитно-плазменного травления жаростойких покрытий с поверхности деталей из жаропрочных никелевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №2 (38). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-4-4.
4. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Луценко А.Н. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей // Металлы. 2007. №5. С. 23–34.
5. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Ионно-плазменная технология: перспективные процессы, покрытия, оборудование // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 39–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.
6. Мубояджян С.А., Каблов Е.Н., Будиновский С.А. Вакуумно-плазменная технология получения защитных покрытий из сложнолегированных сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 1995. №2. С. 15–18.
7. Method of removing a coating from a substrate: pat. US6905396B1; filed 20.11.03; publ. 14.07.05.

8. Process for treating the surface of a component, made from a Ni based superalloy, to be coated: pat. US6440238B1; filed 09.08.99; publ. 27.08.02.
9. Состав для удаления покрытий из нитрида титана с поверхности деталей из титановых сплавов: пат. 2396372C1 Рос. Федерация; заявл. 26.05.09; опубл. 10.08.10.
10. Способ удаления пленки нитрида титана с поверхности изделий из нержавеющей стали: пат. 2039851C1 Рос. Федерация; заявл. 17.08.92; опубл. 20.07.95.
11. Способ ремонта деталей, преимущественно лопаток, газотурбинных двигателей: пат. 2205734C2 Рос. Федерация; заявл. 14.03.01; опубл. 10.06.03.
12. Раствор для удаления покрытий из нитрида и карбонитрида титана: пат. 2081207C1 Рос. Федерация; заявл. 15.06.95; опубл. 10.06.97.
13. Тимергазина Т.М. Исследование физико-химических процессов удаления покрытия нитрида титана и разработка рекомендаций к ремонтной технологии компрессорных лопаток ГТД: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимск. авиац. техн. ун-т, 1997. 16 с.
14. Способ удаления покрытия с деталей и раствор для удаления покрытия: пат. 2507311C2 Рос. Федерация; заявл. 09.04.09; опубл. 20.02.14.
15. Способ восстановления эксплуатационных свойств деталей машин: пат. 2281194C1 Рос. Федерация; заявл. 04.03.05; опубл. 10.08.06.
16. Способ электролитно-плазменного удаления покрытий из нитридов титана или нитридов соединений титана с металлами: пат. 2467098C1 Рос. Федерация; заявл. 25.04.11; опубл. 20.11.12.
17. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

РЕШЕНИЕ

VI МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ: НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ»

8–9 октября 2020 г.

ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва

Стратегией научно-технологического развития Российской Федерации, утвержденной Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. №642, определено приоритетное направление «Переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта».

Важнейшая область науки и промышленности, полностью соответствующая данному приоритетному направлению, – аддитивные технологии, которые являются доминантой нового технологического уклада и одной из главных мировых тенденций принципиального изменения облика промышленного производства.

Согласно экспертной оценке ведущего аналитического издательства Wohlers Report объем мирового рынка аддитивных технологий достиг 10,2 млрд долларов по состоянию на 2018 год. Среднегодовой темп роста прогнозируется на уровне 27%, что обеспечит объем рынка на уровне 21,5–34,8 млрд долларов на горизонте до 2025 года. Доля России на мировом рынке в настоящее время составляет 1,5%, что означает 30-кратное отставание от США, КНР и стран Евросоюза. Соотношение деталей 3-го уровня, допущенных до постановки в изделия с высоким ресурсом, к демонстраторам до сих пор составляет в России 3 к 97. Представленные на крупнейшей международной выставке аддитивных технологий Formnext-2019 данные подтверждают, что по 3-му уровню в США и Евросоюзе изготавливается уже 30% деталей аддитивного производства для сложных технических систем.

Для сокращения отставания Российской Федерации в разработке и внедрении передовых цифровых аддитивных технологий, во исполнение поручений заседания президиума Совета при Президенте Российской Федерации по модернизации экономики и инновационному развитию России (протокол №5 от 16 сентября 2014 г.), ВИАМ совместно с интегрированными структурами АО «ОДК», ГК «Роскосмос», ГК «Росатом», ПАО «ОАК», АО «КТРВ» и АО «Вертолеты России» разработан Комплексный план мероприятий по развитию и внедрению аддитивных технологий в Российской Федерации до 2025 года. В составе Комплексного плана выделено семь основных мероприятий. Реализация цели достигается посредством их выполнения за счет разработки, освоения и адаптации ключевых составляющих аддитивного производства полного цикла:

- создание единой информационной платформы на базе цифровых технологий;
- создание отечественных металлопорошковых и полимерных композиций, аддитивных технологий изготовления деталей, разработка технологий аддитивного ремонта, разработка материалов и технологий для 3D-печати в архитектуре и дорожном строительстве;
- разработка отечественного аддитивного оборудования на базе отечественного программного обеспечения;
- разработка национальных стандартов и нормативной документации;

- совершенствование системы подготовки кадров по базовым инженерным специальностям (образовательные и профессиональные стандарты);
- применение аддитивных технологий в производстве изделий высокотехнологичных наукоемких секторов медицины и препаратов фармацевтической промышленности;
- создание цифровых аддитивных производств, включая создание центров изучения 3D-печати, центров по отработке технологий и серийному производству деталей 3-го уровня, центров серийного производства для изделий высокотехнологичной медицинской помощи.

Комплексный план рассмотрен и согласован 10 июля 2018 года на заседании Межведомственной рабочей группы Минпромторга России по развитию аддитивных технологий в Российской Федерации.

Комплексный план является основой для формирования «Стратегии развития аддитивных технологий в Российской Федерации до 2030 года».

Для реализации первоочередных мероприятий Комплексного плана на базе ФГУП «ВИАМ» проведено межотраслевое совещание по вопросу развития и внедрения аддитивных технологий в Российской Федерации (протокол №1 от 19 февраля 2020 г.) с участием генеральных конструкторов предприятий, входящих в интегрированные структуры и государственные корпорации АО «ОДК», ПАО «ОАК», АО «КТРВ», АО «Вертолеты России», «Роскосмос», «Росатом», а также представителей Минпромторга России, Министерства энергетики России и Фонда перспективных исследований.

По итогам обмена мнениями по тематике конференции ее участники решили:

1. Признать необходимым скорейшее формирование на базе Комплексного плана мероприятий по развитию и внедрению аддитивных технологий в Российской Федерации на период до 2025 года Государственной программы Российской Федерации «Развитие аддитивных технологий и создание цифровых производств».

2. Стратегическое развитие аддитивных технологий в условиях санкционных ограничений и жесточайшей конкуренции с зарубежными производителями должно быть направлено на создание полноценной отрасли, включающей отечественных производителей оборудования и материалов для аддитивных технологий, производителей изделий по аддитивным технологиям, разработчиков технологий и программного обеспечения для изготовления изделий аддитивным способом, научных и исследовательских учреждений, проводящих изыскания в области аддитивных технологий, учебных заведений, готовящих специалистов в области аддитивных технологий, и компаний, заинтересованных в применении аддитивных технологий.

3. Считать приоритетными в рамках реализации Комплексного плана перспективные первоочередные НИОКР, направленные на создание:

- нового поколения отечественных металлических, полимерных, керамических, металлокерамических материалов для современных методов аддитивных технологий;
- полного цикла изготовления ответственных деталей сложных технических систем для авиационной, ракетно-космической, судостроительной, энергетической, нефтеперерабатывающей, атомной отраслей промышленности Российской Федерации с применением аддитивных технологий и отечественных материалов;
- отечественного оборудования (на российской компонентной базе, включая лазеры, сканаторы, микроконтроллеры, электронно-лучевые пушки) для технологий селективного лазерного сплавления, селективного электронно-лучевого сплавления и прямого лазерного выращивания;

- отечественного программного обеспечения для управления процессами аддитивного производства, топологической оптимизации, подготовки 3D-моделей к печати, управления жизненным циклом продукции аддитивного производства;

- оборудования и методов неразрушающего контроля изделий аддитивного производства, в особенности крупногабаритных;

- современных средств цифровой диагностики и методов цифровой медицины, включая материалы и оборудование для аддитивного производства персонализированных имплантатов и тканеинженерных конструкций для применения в восстановительной и регенеративной клинической практике;

- системы подготовки специалистов с компетенциями в области аддитивных технологий.

4. Для координации работ и трансфера аддитивных технологий на промышленные предприятия и производственные центры отметить необходимость создания Национального исследовательского центра «Материалы и цифровые технологии их производства» на базе ФГУП «ВИАМ» как предприятия, обладающего полным циклом аддитивного производства.

5. Принять к сведению работу предприятий в составе Технического комитета по стандартизации «Аддитивные технологии» (ТК 182).

На сегодняшний день в соответствии с Программой национальной стандартизации Российской Федерации в рамках ТК 182:

- разработаны и вступили в действие 15 национальных стандартов;

- переданы 7 проектов национальных стандартов на утверждение в Росстандарт;

- прошли голосование в ТК 182, подготовлены мотивированные предложения об утверждении 17 проектов национальных стандартов;

- разрабатываются окончательные редакции 6 проектов национальных стандартов;

- разрабатываются первые редакции 3 проектов национальных стандартов.

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками конференции.

РЕШЕНИЕ

**ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ
ДЛЯ ГРАЖДАНСКИХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»,
ПОСВЯЩЕННОЙ 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
ПРОФЕССОРА, Д.Т.Н. Б.В. ПЕРОВА**

23 октября 2020 г.

ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва

После обмена мнениями по тематике конференции участники решили:

1. Отметить важное научное и практическое значение конференции для специалистов промышленных предприятий и научно-исследовательских институтов, а также актуальность работ по созданию технологий и материалов, которым посвящены доклады; отметить их соответствие приоритетным задачам, обозначенным в стратегическом направлении 13 «Полимерные композиционные материалы» «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», разработанных во ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.

2. Принять во внимание, что развитие производства конструкций и изделий из полимерных композиционных материалов ставит задачи по вторичной переработке материалов. Это связано с тем, что создаваемые материалы, как правило, являются атмосферо- и грибостойкими, что приводит к необходимости трансформировать подход к оценке всего жизненного цикла изделий и учитывать важность их утилизации или повторного использования.

Организационному комитету подготовить обращение в адрес Минпромторга России с предложениями по данному вопросу.

3. Обратить внимание на нерешенную проблему в части увеличения потребности в отечественном среднемодульном углеродном волокне и необходимость замещения отсутствующих импортных аналогов, что связано с санкционной политикой. Несмотря на наличие производственных мощностей по получению углеродного волокна, возникают трудности в приобретении некоторых компонентов малотоннажной химии, что приводит к снижению технических, эксплуатационных и в целом конкурентных преимуществ конечных изделий перед импортными аналогами.

Данный вопрос требует государственного регулирования и межправительственного взаимодействия для исключения недобросовестной конкуренции. В связи с этим Организационному комитету необходимо подготовить соответствующее обращение в адрес Минпромторга России.

4. Продолжить работы по дальнейшему развитию фундаментальных и прикладных исследований, реализуемых в рамках грантов РФФИ, РНФ, Минобрнауки России, ФПИ и иных источников, определив в качестве перспективных направлений развития производственных технологий нового поколения следующие:

– развитие и применение технологий 3D-плетения (3D-braiding), 3D-ткачества (3D-weaving) для получения как готовых материалов и их использования в ПКМ, так и полуфабрикатов. Это обусловлено возможностью изготовления деталей любой конфигурации и размеров, что, с одной стороны, уменьшает количество технологических операций (снижает стоимость производства), а с другой – уменьшает влияние человеческого фактора на качество изготавливаемой продукции;

– развитие и применение технологий автоматической выкладки лент Automated Tape Laying и волокон Automated Fiber Placement, технологий автоклавного формования RTM, VaRTM, RFI и Light RTM;

– развитие и применение аддитивных технологий при получении новых полимерных композиционных материалов. Примером может служить аддитивная установка ВААМ-СІ. В качестве сырья в установке применяются гранулы на основе термопластичного полимера (АБС-пластик, полифениленсульфид, полиэфирэфиркетон, полимер Ultem), армированного углеродными волокнами или стекловолокном. Тенденция применения аддитивных технологий обусловлена снижением стоимости производства, а также возможностью изготовления изделий различной сложности за очень короткий промежуток времени;

– развитие оборудования и технологий по получению многослойных тканых преформ, мультиаксиальных и триаксиальных тканей для изготовления на их основе композиционных материалов;

– развитие систем автоматизации для процессов RTM. Основным направлением в данной сфере будет использование высокого давления подачи связующего при пропитке (~10 МПа). Применение метода в производстве позволяет снизить время пропитки и использовать высоковязкие эпоксидные и полиуретановые связующие;

– развитие гибридных технологических процессов пултрузии: пулвиндинг (комбинация пултрузии и намотки), пулформинг (комбинация пултрузии и компрессионного формования), CRTM (Continuous RTM, комбинация пултрузии и RTM (пропитка под давлением)), Radius-Pultrusion (изготовление изделий изогнутой формы);

– развитие технологий прогнозирования свойств, моделирования составов, в том числе на молекулярном уровне, и реализации современных процессов конструирования и производства изделий из полимерных композиционных материалов с использованием цифровых (IT) методов, совместимых с CAD/CAM/CAE- и PLM-системами;

– разработка технологии производства полимерного биокompозита на основе биоразлагаемых полимеров, в том числе армированных натуральными волокнами (лен, пенька, конопля и т.п.);

– разработка технологического оборудования, необходимого для создания и производства многослойных тканых преформ, мультиаксиальных и триаксиальных тканей для изготовления на их основе композиционных материалов;

– разработка гибридной оптоволоконной/пьезокерамической системы для контроля клеевых соединений ячеистых структур из углепластика для конструкций планера;

– разработка инновационной технологии получения полимерных композиционных материалов с памятью формы, работающих за счет электрического и магнитного воздействия.

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

5. Одобрить инициативу ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по подготовке конференции и выразить признательность руководству института за ее организацию. Считать целесообразным проводить семинары и конференции по данному вопросу на базе промышленных предприятий и отраслевых институтов на регулярной основе.

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками конференции.