

УДК 669.295

*Е.Н. Каблов¹, Н.А. Ночовная¹, А.А. Ширяев¹, Е.А. Давыдова¹***ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В ПСЕВДО- β -ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ И ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ
ОХЛАЖДЕНИЯ С ТЕМПЕРАТУРЫ ГОМОГЕНИЗАЦИИ
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА VT47. Часть 1**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-3-10

Проведен анализ научно-технической литературы в области структурно-фазовых превращений, происходящих в псевдо- β -титановых сплавах при охлаждении с температуры гомогенизации в β -области. Показано, что на процессы, происходящие при охлаждении, а также на структуру и свойства после изотермических выдержек оказывает влияние значительное число факторов. Основными факторами являются химический состав сплава, особенности структурно-фазовых превращений и полнота протекания процесса рекристаллизации. Показано, что выделение промежуточной β' -фазы или незначительного количества вторичной α -фазы может не оказывать существенного влияния на прочностные свойства, но существенно снижать пластические.

Ключевые слова: псевдо- β -титановые сплавы, фазовые превращения, промежуточные фазы, микроструктура, механические свойства, скорость охлаждения.

*E.N. Kablov¹, N.A. Nochovnaya¹, A.A. Shiryayev¹, E.A. Davydova¹***INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS
IN METASTABLE β -TITANIUM ALLOYS AND EFFECT
OF COOLING RATE FROM HOMOGENIZATION TEMPERATURE
ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF VT47 ALLOY. Part 1**

The analysis of scientific and technical literature sources has been accomplished in the field of structural and phase transformations occurring in metastable β -titanium alloys upon cooling from homogenization temperatures in the β -phase area. It has been shown that a large number of factors influence the processes which take place during cooling, as well as the structure and properties after isothermal exposures. The main factors are the chemical composition of alloy, structural and phase transformations features, and the completeness of recrystallization processes. It has been revealed that the formation of the metastable β' -phase or a small amount of the secondary α -phase may not have a significant effect on strength, but significantly reduce plasticity.

Keywords: metastable β -titanium alloys, phase transformations, intermediate phase, microstructure, mechanical properties, cooling rate.

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

Условия образования структурных неоднородностей, в частности, выраженных в различной морфологии выделения фаз, и нежелательных фаз в процессе термомеханической обработки занимают чрезвычайно важное место в металловедении

титановых сплавов различных классов и систем легирования [1]. Невозможность стабильного получения требуемого структурно-фазового состава обусловлена недостаточным объемом исследований, проведенных в данном направлении, что накладывает существенные ограничения на перспективы промышленного внедрения и применения ряда титановых сплавов.

Для каждого класса титановых сплавов характерны свои проблемные вопросы, многие из которых к настоящему времени решены. Так, постепенное совершенствование технологий производства губчатого титана, лигатур и выплавки слитков из титановых сплавов позволило существенно снизить вероятность образования в них включений и при необходимости обеспечить возможность изготовления в промышленном производстве сплавов, отвечающих более высоким требованиям по содержанию примесей внедрения – в частности, кислорода.

В настоящее время на первый план вышли проблемы однородности химического состава изготавливаемых слитков и полуфабрикатов, а также однородность их структурно-фазового состава и, как следствие, стабильность механических свойств. При этом необходимо отметить, что на однородность структуры в конечном полуфабрикате оказывают влияние не только однородность слитка, но и технологические режимы деформационной и термической обработок, тесно взаимосвязанные с особенностями структурно-фазовых превращений, происходящих в конкретных сплавах [2, 3].

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.2. «Материалы на основе титана с регламентированной β -структурой» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [4, 5].

Результаты и обсуждение

Рассматривая проблемы металловедения и термической обработки псевдо- β -титановых сплавов с метастабильной β -фазой необходимо отметить в качестве наиболее важных следующие вопросы:

- сложность получения при выплавке однородных по химическому составу слитков, обусловленная высоким содержанием в их составе легирующих элементов – в частности, тугоплавких [6];
- склонность к образованию структурных неоднородностей в виде « β -флеков» и зон, свободных от выделений [7, 8].

Склонность титановых сплавов, в зависимости от систем легирования, к образованию того или иного типа структурных неоднородностей различна, что обусловлено особенностями протекания структурно-фазовых превращений. Так, для уменьшения количества и выраженности структурных неоднородностей, а также снижения их негативного влияния на механические и эксплуатационные свойства псевдо- β -титановых сплавов проводятся исследования, направленные на усовершенствование технологии изготовления и термической обработки полуфабрикатов [9]. При этом немаловажным вопросом являются воспроизводимость и стабильность получаемых результатов, что во многом связано с зависимостью структуры и механических свойств от технологических параметров термической обработки и, соответственно, диапазоном допустимой вариативности технологических параметров. Одним из ключевых параметров, оказывающих существенное влияние на объемную долю фаз и морфологию структурных составляющих титановых сплавов, является скорость охлаждения с температуры гомогенизации.

Метастабильные псевдо- β -титановые сплавы традиционно считаются нечувствительными (либо малочувствительными) к скорости охлаждения с температур закалки/гомогенизации из-за высокой степени легирования β -стабилизирующими легирующими элементами, а также повышенной стабильности β -фазы к последующему распаду. Так называемое свойство «самозакаливаемости» и связанная с ним увеличенная глубина прокаливаемости существенно повышают технологичность обработки полуфабрикатов из псевдо- β -сплавов в производстве, обеспечивая возможность проведения полного цикла упрочняющей термической обработки полуфабрикатов и деталей в вакуумных или аргоно-вакуумных печах без поворотов и коробления за счет снижения скорости охлаждения. Большая глубина прокаливаемости позволяет обеспечивать однородное структурно-фазовое состояние по всему сечению крупногабаритных деформированных полуфабрикатов (толщина >150 мм) при закалке в воде или на воздухе, что обеспечивает получение высокой прочности.

Псевдо- β -титановые сплавы – большой класс материалов и в зависимости от типа классификации (например, согласно зарубежной классификации для «metastable β » – $[Mo]_{\text{экв}}=10\text{--}30\%$ [10]) для них характерны достаточно широкий диапазон легирования β -стабилизирующими элементами и, соответственно, существенные отличия в особенностях процессов протекания структурно-фазовых превращений при охлаждении.

Связи с этим в данной статье преимущественно рассмотрены сплавы, в наибольшей степени схожие друг с другом по общей степени легирования и структурно-фазовым превращениям. В качестве основного критерия принимается способность сплава закаливаться при охлаждении из однофазной β -области на $\beta/(\beta+\omega)$ -фазы без формирования мартенсита. Молибденовый эквивалент для псевдо- β -титановых сплавов, отвечающих данному требованию и способных к упрочнению путем термической обработки, соответствует 14,0–26,5%. (Здесь и далее $[Mo]_{\text{экв}}$ рассчитан по формуле, % (по массе): $[Mo]_{\text{экв}}=1,0 Mo+0,67 V+0,44 W+0,28 Nb+0,22 Ta+2,9 Fe+1,6 Cr+1,25 Ni+1,7 Mn+1,7 Co$.)

Рассматривая вопрос структурообразования псевдо- β -титановых сплавов в зависимости от скорости охлаждения с температуры однофазной β -области в первую очередь необходимо учитывать критическую скорость «самозакаливания», т. е. минимальную скорость охлаждения, обеспечивающую фиксацию полностью метастабильного структурно-фазового состояния (β -фазы). Охлаждение с более медленной скоростью приводит к началу процессов зарождения частиц вторичной α -фазы в структуре сплава. В общем виде значение критической скорости уменьшается с увеличением степени стабилизации β -фазы в результате легирования сплава β -стабилизирующими легирующими элементами.

Необходимо отметить, что особенности легирования сплавов выбранного диапазона легирования, в том числе концентрация алюминия, нейтральных стабилизаторов и взаимное соотношение различных β -стабилизирующих элементов, могут оказывать существенное влияние на структурно-фазовый состав и свойства при различной скорости охлаждения, что обусловлено различной скоростью и интенсивностью распада метастабильных фаз. Например, показано, что легирование сплавов β -эвтектонидными стабилизаторами с высокой диффузионной подвижностью в титане (железо и хром) приводит к существенному ускорению фазовых превращений при изотермических выдержках. Причем замена молибдена и железа на эквивалентное количество хрома в сплавах системы Ti–Al–Fe–Mo (Timet LCB) существенно замедляет кинетику фазовых превращений в процессе изотермических выдержек, а также

увеличивает длительность «инкубационных» периодов выделения вторичной α -фазы и значение твердости [11].

Японскими исследователями проведены работы, направленные на установление взаимосвязи скорости охлаждения с уровнем механических свойств сплава состава Ti–13Cr–1Fe–3Al ($[Mo]_{\text{экв}}=23,7\%$). В интервале скоростей охлаждения от «в воде» до «с печью», т. е. 0,08 K/c (4,8 K/мин), согласно результатам оптической микроскопии и рентгеноструктурного фазового анализа в сплаве сохраняется однофазная β -структура. При скорости охлаждения 0,02 K/c (1,2 K/мин) в структуре сплава отмечено незначительное количество вторичной α -фазы преимущественно зернограничной топологии. Исследования механических свойств при растяжении показали, что скорость охлаждения в исследованном интервале значений не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики в закаленном состоянии, однако пластичность сплава (относительное удлинение, и в особенности сужение) заметно уменьшается при появлении в структуре вторичной α -фазы (при скорости охлаждения 0,02 K/c) [12].

Диаграммы фазовых превращений, характерные для рассматриваемых в данной статье сплавов, можно условно разделить на две основные группы, в которых:

1 – распад метастабильной β -фазы проходит через стадию расслоения на β - и β' -фазы по механизму $\beta_{\text{мет}} \rightarrow \beta + \beta' \rightarrow \beta + \beta' + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$ (рис. 1);

2 – распад метастабильной β -фазы проходит через стадии выделения ω -фазы (как атермической, так и изотермической) по механизму $\beta(\beta + \omega_{\text{ат}}) \rightarrow \beta + \omega_{\text{изо}} \rightarrow \beta + \omega_{\text{изо}} + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$.

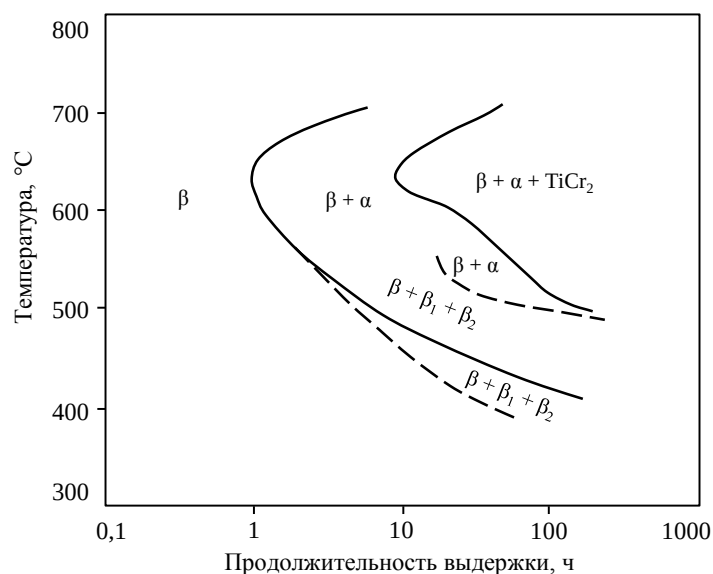


Рис. 1. Диаграмма фазовых превращений псевдо- β -титанового сплава состава Ti–13V–11Cr–4Al [13]

Распад метастабильной β -фазы на β - и β' -фазы может происходить не только в процессе изотермической выдержки при определенных температурах, но и при охлаждении с температур β -области. Причем, как показано проведенными ранее исследованиями, для менее легированных псевдо- β -титановых сплавов типа BT35 (для экспериментальной плавки – $[Mo]_{\text{экв}}=13,8\%$) расслоение β -фазы может протекать с большой скоростью. Выделения β' -фазы удастся избежать лишь при закалке из высокотемпературной β -области (900 °C) [14]. По-видимому, смесь фаз $\beta + \beta'$ после закалки для данного сплава с β -структурой характеризуется близкими характеристиками механических и технологических свойств.

В американском сплаве Beta-C ($[\text{Mo}]_{\text{экв}}=19,0\%$) расслоение β -фазы происходит в процессе изотермических выдержек в широком интервале температур ($350\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$), причем при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ для формирования β' -фазы достаточно выдержки $0,5\text{ ч}$ (рис. 2) [15]. Кластеры β' -фазы при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеют эллипсоидную, «дисковую» форму. Время существования β' -фазы в процессе изотермической выдержки невелико и уже после 2 ч в структуре сплава наблюдаются выделения частиц вторичной α -фазы. Необходимо отметить, что плотность выделений α -фазы при высокой температуре выдержки более низкая по сравнению с плотностью распределения «прекурсоров» (кластеров β' -фазы).

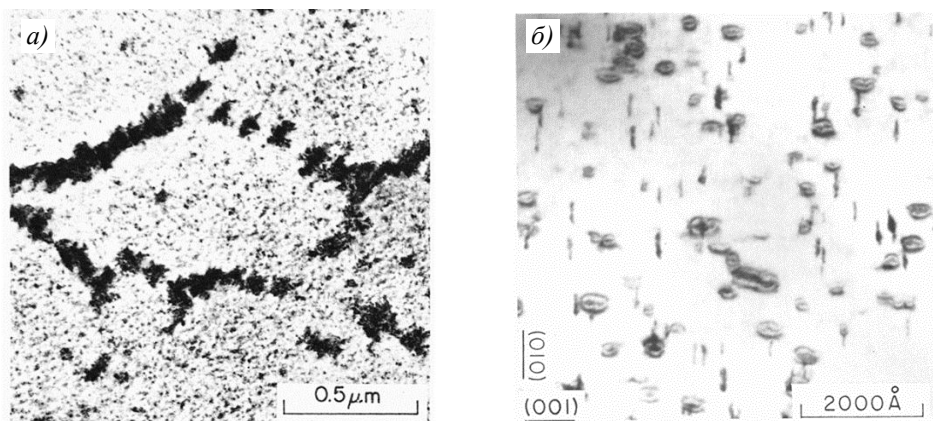


Рис. 2. Тонкая структура американского сплава Beta-C после изотермических выдержек по различным режимам [15]: *a* – закалка+старение при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 7 дней (ПЭМ); *б* – закалка+старение при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин (ПЭМ, светлпольное изображение)

Расслоение метастабильной β -фазы на β - и β' -фазы при температуре $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ зафиксировано начиная с выдержки 24 ч . Дальнейшее увеличение длительности низкотемпературной выдержки до 7 и более дней приводит к росту кластеров β' -фазы и выделению вторичной α -фазы сначала на границах зерен и субзерен, а затем непосредственно на частицах β' -фазы. В результате это приводит к получению большого количества мелкодисперсных однородно распределенных по телу зерна частиц вторичной α -фазы.

Анализ структурно-фазового состава и механических свойств сплава Beta-C (см. таблицу) показал, что расслоение метастабильного β -твердого раствора с выделением β' -фазы не привело к существенному изменению прочностных свойств. Однако характеристики пластичности проявили более высокую чувствительность к структурно-фазовому составу сплава. Сравнение механических свойств после закалки (полностью однофазная β -структура) и после изотермических выдержек, приводящих к получению смеси фаз $\beta+\beta'$ (при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч и при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $0,5\text{ ч}$), показало, что наличие в структуре сплава β' -фазы снижает значения относительного удлинения. Наибольшее его снижение (с 23 до $8,8\%$) характерно для температуры изотермической выдержки $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, вероятно, из-за особенностей морфологии кластеров β' -фазы и большого их относительного количества в структуре сплава.

Дальнейшее увеличение длительности изотермических выдержек прогнозируемо приводит к исчезновению кластеров β' -фазы, выделению частиц вторичной α -фазы, существенному увеличению прочностных свойств и падению пластичности.

**Фазовый состав и механические свойства сплава Beta-C
после изотермических выдержек по различным режимам [15]**

Режим термической обработки	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5 , %	Структурно-фазовый состав
	МПа			
При 900 °С в течение 0,5 ч, закалка в воде	890	880	23,0	β -фаза (размер зерна 140 мкм)
Закалка+350 °С, 1 день*	920	910	17,0	$\beta+\beta'$
Закалка+350 °С, 7 дней	970	940	13,0	$\beta+\beta'$, зернограничная α -фаза
Закалка+350 °С, 14 дней	990	980	1,7	α -фаза
Закалка+500 °С, 0,5 ч	910	880	8,8	$\beta+\beta'$
Закалка+500 °С, 2 ч	1200	1110	4,7	α -фаза
Закалка+500 °С, 8 ч	1430	1350	5,9	α -фаза
* После всех изотермических выдержек охлаждение осуществляли в воде.				

* После всех изотермических выдержек охлаждение осуществляли в воде.

Таким образом, медленное охлаждение сплава Beta-C с температур β -области может способствовать длительному нахождению садки в условиях, способствующих распаду метастабильной β -фазы с образованием β' -фазы ($>0,5$ ч в интервале температур 400–500 °C), и, вероятно, снижению пластических характеристик после гомогенизации. Современными исследованиями, проведенными на сплаве системы легирования Ti–Mo–V–Cr–Sn–Zr, также показано, что местами предпочтительного зарождения частиц вторичной α -фазы в процессе изотермической выдержки, т. е. так называемыми «прекурсорами», являются частицы β' -фазы. Расслоение метастабильного β -твердого раствора происходит более однородно при формировании мелкодисперсных выделений β' -фазы преимущественно внутризеренной топологии (рис. 3). Последующее старение, направленное на упрочнение сплава Beta-C частицами вторичной α -фазы, обеспечивает более однородный характер ее распределения и повышение характеристик сопротивления усталости [16].

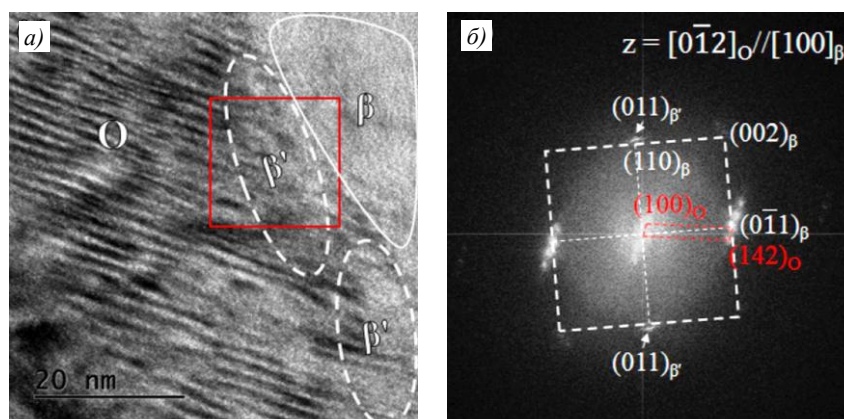


Рис. 3. Тонкая структура сплава состава Ti–6Mo–6V–5Cr–3Sn–2,5Zr после старения по режиму 550 °C в течение 2 ч (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения) [17]: а – изображение в светлом поле; б – дифракционная картина по методу быстрого преобразования Фурье

Как показал анализ научно-технической литературы и результатов сторонних исследований, химический состав сплава оказывает существенное влияние на структурно-фазовые превращения, происходящие при его охлаждении и последующих изотермических выдержках. Редкоземельные элементы (РЗЭ), объем применения которых в составе новых конструкционных материалов постепенно растет, также могут

оказывать влияние на структурно-фазовые превращения и, соответственно, характер изменения механических свойств [18, 19]. Таким образом, проведение исследований в данной области для сплавов, легированных РЗЭ, является обоснованным как с научной, так и с практической точки зрения.

Заключения

Показано, что при охлаждении с температур β -области в высоколегированных псевдо- β -титановых сплавах с $[\text{Mo}]_{\text{экв}}=14,0\text{--}26,5\%$ могут протекать различные структурно-фазовые превращения (выделение промежуточных β' - и $\omega_{\text{ат}}$ -фаз, вторичной α -фазы).

Выделение частиц вторичной α -фазы в структуре при охлаждении из β -области со скоростью, медленнее критической скорости «самозакалывания» сплава, может не оказывать существенного влияния на прочностные свойства, но заметно снижает относительное удлинение, и в особенности сужение.

Распад метастабильной β -фазы на $\beta+\beta'$ может происходить как при охлаждении, так и в процессе последующих изотермических выдержек. Кинетика процесса находится в тесной взаимосвязи с химическим составом сплава и температурно-временными параметрами термической обработки.

Медленное охлаждение псевдо- β -титановых сплавов с температур β -области может способствовать длительному нахождению садки в условиях, способствующих распаду метастабильной β -фазы с образованием β' -фазы ($>0,5$ ч в интервале температур $400\text{--}500$ °C), и возможному снижению пластических характеристик после гомогенизации.

Библиографический список

1. Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications / ed. C. Leyens, M. Peters. Wiley-VCH, Germany, 2003. 513 p.
2. Кашапов О.С., Павлова Т.В., Калашников В.С., Кондратьева А.Р. Исследование влияния режимов термической обработки на структуру и свойства опытных поковок из сплава ВТ41 с мелкозернистой структурой // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 3–7. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-3-7.
3. Дзунович Д.А., Лукина Е.А., Яковлев А.Л. Влияние режимов термической обработки на технологичность и механические свойства листов из высокопрочного титанового сплава ВТ23 // Авиационные материалы и технологии. 2018. №3 (52). С. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-3-10.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. №5–6. С. 40–44.
6. Yang Zhijun, Kou Hongchao, Zhang Fengshou, et al. The Effect of VAR Process Parameters on Beta Flecks Formation in Ti–10V–2Fe–3Al // Proceedings of the 12-th World Conference on Titanium «Ti-2011 Science and Technology». Beijing: Science press, 2012. Vol. 1. P. 601–604.
7. Boyer R.R., Rack H.J., Venkatesh V. The influence of thermomechanical processing on the smooth fatigue properties of Ti–15V–3Cr–3Al–3Sn // Materials Science and Engineering: A. 1998. Vol. 243. P. 97–102.
8. Morita T., Yoshimoto T., Maeda T., Matsumoto S. Influence of Hot-Rolling and Aging on Mechanical Properties and Fatigue Strength of Ti–20V–4Al–1Sn Alloy // Ti-2007 Science and Technology. The Japan Institute of Metals, 2007. Vol. 1. P. 555–558.

9. El-Chaikh Ali, Schmidt Peter, Christ Hans J. Study on Beneficial Effects of Duplex Aging on Microstructure Phenomena Determining the Fatigue life of the Metastable β -titanium Alloy Ti 38-644 // Proceedings of the 12-th World Conference on Titanium «Ti-2011 Science and Technology». Beijing: Science press, 2012. Vol. 1. P. 745–749.
10. Kolli R.P., Devaraj A. A review of metastable beta titanium alloys // Metals. 2018. Vol. 8. P. 1–41.
11. Markovskiy P.E., Ikeda M. Influence of alloying elements on the aging of economically alloyed metastable titanium beta-alloys // Material Science. 2013. Vol. 49. No. 1. P. 85–92.
12. Ogawa M., Noda T., Ueda M., Ikeda M. Effect of cooling rate on mechanical properties of Ti–13Cr–1Fe–3Al alloy // Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. 2008. Vol. 72. No. 12. P. 983–988.
13. Donachie M. J. Titanium. A technical Guide // ASM International. 1988. P. 469.
14. Тетюхин В.В., Грибков Ю.А., Модер Н.И., Водолазский В.Ф. Исследование структурных и фазовых превращений в сплаве ВТ35 при изготовлении тонких листов // Титан. 1996. №1 (9). С. 25–29.
15. Rhodes C.G., Paton N.E. The Influence of Microstructure on Mechanical Properties in Ti–3Al–8V–6Cr–4Mo–4Zr (Beta-C) // Metallurgical Transactions A. 1977. Vol. 8A. P. 1749–1761.
16. Schmidt P., El-Chaikh A., Christ H.-J. Effect of Duplex Aging on the Initiation and Propagation of Fatigue Cracks in the Solute-rich Metastable β Titanium Alloy Ti 38-644 // Metallurgical and Materials Transactions A. 2011. Vol. 42A. P. 2652–2667.
17. Choi G., Lee K. Effect of aging treatment on the formation of α precipitates in β -type Ti–6Mo–6V–5Cr–3Sn–2,5Zr alloys // Metals and Materials international. 2018. Vol. 24. P. 441–447.
18. Скупов А.А., Пантелеев М.Д., Иода Е.Н., Мовенко Д.А. Эффективность применения редкоземельных металлов для легирования присадочных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 14–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-14-19.
19. Каблов Е.Н., Ночовная Н.А., Грибков Ю.А., Ширяев А.А. Разработка высокопрочного титанового псевдо- β -сплава и технологий получения полуфабрикатов из него // Вопросы материаловедения. 2016. №3 (87). С. 23–31.

УДК 669.018.28

Е.В. Белов¹, В.А. Дуюнова¹, А.А. Леонов¹, А.В. Трапезников¹**МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ ГЕРМЕТИЧНОСТИ И УПРОЧНЕНИЯ
ЛИТЕЙНЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СВАРИВАЕМЫХ МАГНАЛИЕВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-11-18

На основании проведенных исследований установлено, что абразивоструйная обработка поверхности отливок из сплавов на основе системы Al–Mg в сочетании с горячим изостатическим прессованием является весьма перспективной стадией технологического процесса изготовления ответственных литых деталей и сварных элементов конструкций, обладающих высокой прочностью, коррозионной стойкостью и герметичностью. Применение предлагаемой комплексной физико-механической обработки отливок из литейного магналия ВАЛ19 при литье в формы из холоднотвердеющей смеси позволяет получить отливки с плотной структурой (I–II балл) и повышенной герметичностью, а также гарантирует повышенный уровень механических свойств.

Ключевые слова: литейные магналии, герметичность, абразивоструйная обработка, горячее изостатическое прессование, плотность, газоусадочная пористость, сквозные дефекты.

E.V. Belov¹, V.A. Dyunova¹, A.A. Leonov¹, A.V. Trapeznikov¹**METHOD OF INCREASING TIGHTNESS AND HARDENING
OF CAST CORROSION-RESISTANT WELDED MAGNALIAS**

Based on the studies, it was found that abrasive treatment of castings surface made from Al–Mg alloys in combination with hot isostatic pressing is a very promising stage of the technological process of manufacturing responsible cast parts and welded structural elements with high strength, corrosion resistance and tightness. Practice of proposed physical and mechanical complex treatment of VAL19 magnalia castings received in cold-box mold allows getting solid structure (I–II point) and high tightness castings, and also guarantee high level of mechanical properties.

Keywords: foundry magnalias, tightness, abrasive treatment, hot isostatic pressing, density, gas-shrink porosity, through defects.

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

Литейные магналии относятся к группе алюминиевых высокопрочных коррозионностойких свариваемых сплавов. На повышение качества отливок из литейных магналиев, помимо легирования, усовершенствования конструкции отливок, применения рациональной технологии плавки и кристаллизации, существенное влияние оказывают физико-механические методы воздействия на материал отливок. Применение этих методов позволяет повысить плотность, механические свойства, качество структуры, а также герметичность отливок из литейных магналиев [1–10].

Недостатком отливок из сплавов на основе системы Al–Mg, полученных при замедленных скоростях кристаллизации (литье в формы на основе песчано-глинистой

смеси (ПГС) и холодно твердеющей смеси (ХТС)), является пониженная герметичность, что связано с особенностями их кристаллизации. В сплавах, затвердевающих в широком интервале температур, выделяются сначала первичные кристаллы, формируя постепенно сплошной каркас, который препятствует питанию жидким металлом образующих пустот. Кроме того, их заполнению расплавом мешает выделяющийся водород, растворимость которого увеличивается в присутствии магния в литейных магналиях [11–13]. В результате образуется равномерно распределенная по всему объему отливки газоусадочная пористость. Отдельные поры могут сообщаться между собой, образуя сквозные дефекты, обуславливающие течь отливок при низких давлениях. Повышенная склонность литейных магналиев к порообразованию является также одним из главных затруднений на пути получения качественных сварных соединений [14].

Герметизация отливок может быть обеспечена пропиткой различными составами в результате заполнения ими сквозных дефектов [15]. Использование данной пропитки имеет существенный недостаток – пропитанные детали нельзя применять в сварных конструкциях. При сварке таких деталей происходит выгорание пропиточного состава, что приводит к образованию в сварном соединении крупных газовых раковин и неметаллических включений. При этом механические свойства сварных соединений снижаются, а сварные конструкции в зоне сварного шва полностью теряют герметичность.

Известно [15], что горячее изостатическое прессование положительно влияет на плотность и механические свойства отливок из алюминиевых сплавов типа силумина, в которых возможно образование рассеянных газовых пор. Эти поры, как правило, изолированы друг от друга и эффективно устраняются в процессе горячего изостатического прессования.

Задачей настоящего исследования является изучение возможности создания герметичных отливок и упрочнения литейных магналиев и их сварных соединений в условиях низкой скорости кристаллизации при литье в формы из песчано-глинистых и холоднотвердеющих смесей.

Повышение герметичности дает возможность определить пути дальнейшего расширения номенклатуры отливок из магналиев и области их применения за счет использования прогрессивных технологических процессов обработки отливок.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 8.4. «Высокопрочные коррозионностойкие свариваемые магниевые и литейные алюминиевые сплавы для изделий авиакосмической техники нового поколения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Для испытания на герметичность использовали отливки типа «полый цилиндр» и «полусфера» (рис. 1). Испытания проводили на пневмоустановке с подачей во внутреннюю полость отливок воздуха под давлением до 0,5 МПа. Испытываемые детали погружали в ванну с водой, подкрашенной хромпиком. Критерием герметичности литой детали являлось давление воздуха, при котором обнаруживалась течь.

Высокотемпературную газостатическую обработку проводили на газостате «Квинтус-40» фирмы АСЕА (Швеция). Обработку поверхности отлитых образцов электрокорундом осуществляли в абразивоструйной камере КСО-130-Н-ФВР-М.

Термическую обработку проводили в печах сопротивления «Накал».

Механические свойства испытывали на разрывной машине Zwick/Roell Z100.

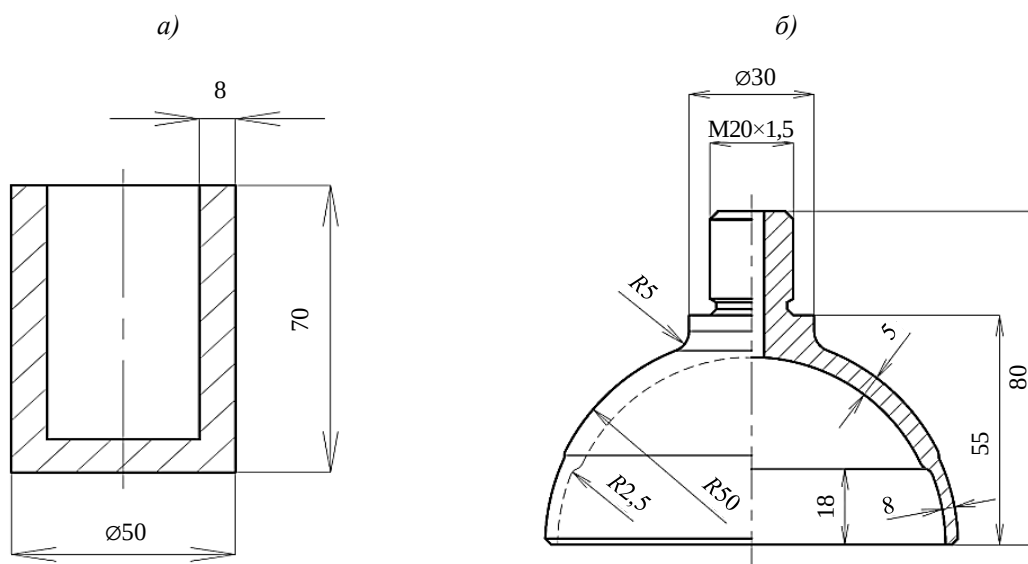


Рис. 1. Отливки для испытаний на герметичность типа «полый цилиндр» (а) и «полусфера» (б)

Металлографическое исследование структуры сплавов проводили на оптическом микроскопе Neophot-32. Фрактографический анализ структуры изломов осуществляли на сканирующем микроскопе JXA-840 с рентгеноспектральным микроанализом.

Для исследования плотности литья и выявления возможных дефектов в ходе работы применяли также неразрушающий радиографический метод контроля с использованием рентгеновских аппаратов.

Результаты и обсуждение

Для исследований выбрали литейный высокопрочный коррозионностойкий сплав ВАЛ19 на основе системы Al–Mg [14], предназначенный для литых деталей и сварных конструкций, работающих в различных климатических зонах. Все образцы из сплава ВАЛ19 термообработали по режиму Т4 (гомогенизирующий отжиг + закалка).

Для проведения исследований по влиянию условий кристаллизации были изготовлены отливки типа «полый цилиндр» в формы из ПГС, формы из ХТС и металлическую форму (кокиль) (рис. 1, а).

В табл. 1 приведены результаты испытания на герметичность отливок в виде полого цилиндра из сплава ВАЛ19, изготовленных различными методами литья и термообработанных по режиму Т4.

Таблица 1

Герметичность отливок из литейного магния ВАЛ19, термообработанных по режиму Т4, в зависимости от метода литья

Метод литья	Уровень герметичности при давлении, МПа				
	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
ПГС	Течь	Увеличение течи	–	–	–
ХТС	Течи нет		Течь	–	–
Кокиль	Течи нет				

Анализ полученных результатов показывает, что образцы при литье в металлическую форму обладают герметичностью вследствие высокой скорости кристаллизации. При этом отливки имеют плотную мелкозернистую структуру (рис. 2, а).

Отливки, полученные при литье в формы из ПГС и ХТС, имеют низкую герметичность (появление пузырьков воздуха при давлении 0,1 и 0,2 МПа соответственно), несмотря на то, что рентгеновский контроль образцов не выявил наличия недопустимой пористости. Это связано с тем, что при замедленной кристаллизации сплава в отливках образуется мелкодисперсная газоусадочная пористость и увеличивается размер зерна. Некоторые поры и раковины могут сообщаться между собой, образуя сквозные дефекты, обуславливающие пониженную герметичность (рис. 2, б, в). Значительное повышение герметичности отливок, полученных при литье в формы из ПГС и ХТС, может быть достигнуто в результате увеличения скорости кристаллизации и создания направленности затвердевания путем захлаживания массивных участков.

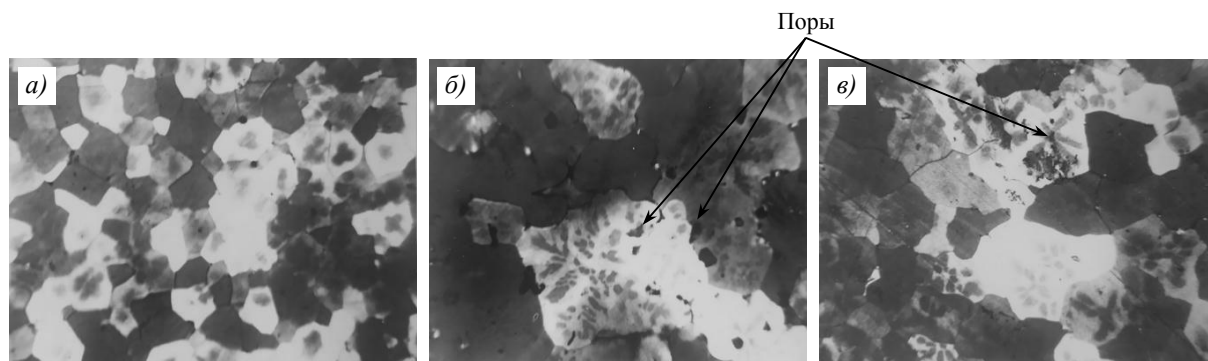


Рис. 2. Микроструктура ($\times 100$) сплава ВАЛ19 после термообработки по режиму Т4 в зависимости от метода литья: а – литье в кокиль; б – литье в ПГС; в – литье в ХТС

Возможность повышения герметичности изучали на литых образцах, полученных методом литья в формы из ХТС. С этой целью использовали метод горячего изостатического прессования (ГИП), заключающийся во всестороннем сжатии отливки газами при определенном сочетании температуры, давления и времени выдержки. В процессе ГИП внутренняя газоусадочная пористость и раковины «залечиваются» в результате одновременного воздействия нагрева и давления газа. Это обусловлено тем, что внутренняя поверхность пор сплющивается («спрессовывается») при пластической деформации, а по поверхности раздела возникают силы диффузионного сцепления.

Водород в порах препятствует течению металла в процессе ГИП, но, по-видимому, при суммарном воздействии высоких давления и температуры он в атомарном состоянии переходит в твердый раствор и частично выделяется с поверхности отливки в газовую среду газостата при низком парциальном давлении в ней водорода.

Одним из основных показателей горячего изостатического прессования является температура нагрева, которая не должна превышать температуру солидус. Поэтому температурный режим обработки для отливок каждого сплава зависит от его химического состава. С использованием дифференциального сканирующего калориметра для образцов из сплава ВАЛ19, отлитых в формы на основе ХТС, установлена температура нагрева и выбран следующий режим горячего изостатического прессования: температура нагрева 400 °С, давление 170 МПа, время выдержки 2 ч [15].

Эффективность горячего изостатического прессования оценивали по результатам рентгеновского просвечивания, фрактографического анализа и испытаний механических свойств в сопоставлении с аналогичными данными без ГИП (табл. 2).

Анализ приведенных данных испытаний показывает, что ГИП незначительно повышает свойства литейного магния ВАЛ19. Это можно объяснить наличием в структуре сквозных дефектов микроскопического размера (до 1 мкм). Образующиеся

сквозные дефекты не залечиваются ГИП, так как давление воздуха в них равно давлению в камере газостата. Поэтому для повышения герметичности отливок со сквозными дефектами требуется специальная предварительная (перед ГИП) обработка их поверхности. С этой целью использовали абразивоструйную обработку поверхности электрокорундом, что позволило устранить сквозные дефекты в результате образования поверхностного наклепанного слоя толщиной $\sim(100\text{--}150)$ мкм (рис. 3). При этом повышаются плотность, механические свойства и герметичность литых образцов.

Таблица 2

Влияние горячего изостатического прессования (ГИП) на механические свойства, плотность и герметичность сплава ВАЛ19 при литье в формы из ХТС

Условный номер режима	Режим обработки	Механические свойства			Пористость, балл*	Герметичность, МПа
		σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ , %		
1	T4	350–370	220–240	9,0–10,0	III	0,1
2	T4 + ГИП	360–380	230–250	9,5–10,5	II–III	0,15
3	T4 + абразивоструйная снаружи отливки	350–370	220–240	9,0–10,0	III	0,3
4	T4 + абразивоструйная с двух сторон отливки	350–370	220–240	9,0–10,0	III	>0,5
5	T4 + абразивоструйная с двух сторон отливки + ГИП	390–410	240–260	11,5–13,0	I–II	>1,0
* Шкала пористости литейных алюминиевых сплавов.						

* Шкала пористости литейных алюминиевых сплавов.

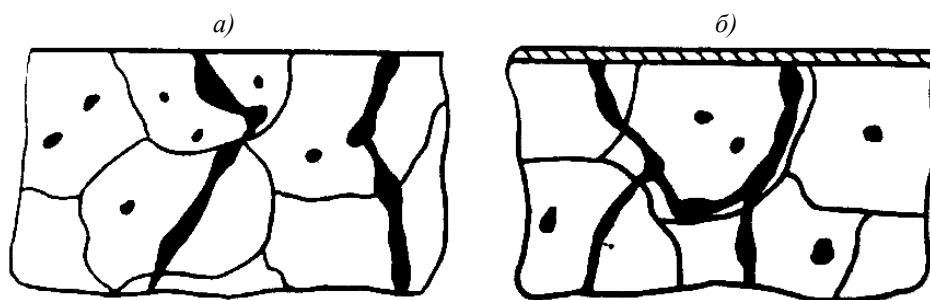


Рис. 3. Схема запрессовки сквозных дефектов в отливке:
а – с литейной или снятой коркой; б – после абразивоструйной обработки

Исследования также показали, что абразивоструйная обработка электрокорундом практически не влияет на механические свойства отливок из сплава ВАЛ19, однако немного повышает герметичность. Комплексная абразивоструйная обработка внутренней и внешней поверхности отливки электрокорундом и ГИП приводит к максимальному росту прочностных характеристик и герметичности (табл. 2, режим 5).

Роль различных дефектов лучше всего выявляется при анализе изломов. Наличие газоусадочной пористости наглядно демонстрируют изломы образцов сплава ВАЛ19 (рис. 4, а), поскольку на шлифе можно обнаружить только лишь отдельные поры (рис. 2). Особенностью подобных фрактограмм является наличие округлых поверхностей и небольших шеек на них. Именно в последних и сосредоточена основная деформация перед разрушением.

Наличие такой пористости, по сути, означает уменьшение «живого» сечения образца. В качественной отливке, при отсутствии газовых пор и раковин, изломы образцов сплава после поверхностного наклепа и ГИП (табл. 2, режим 5) имеют мелкоячеистый характер со значительными следами пластической деформации (рис. 4, б).

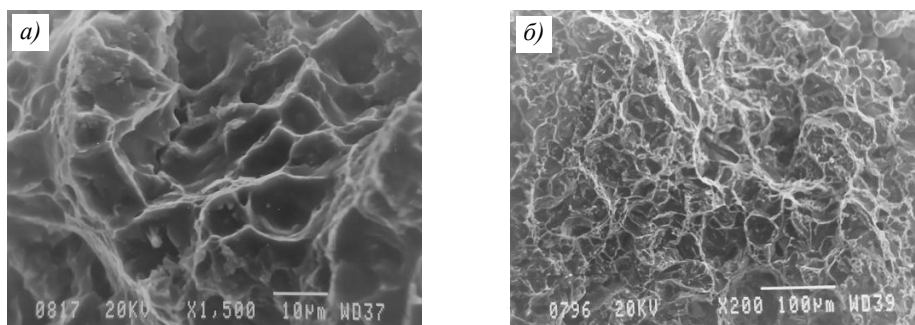


Рис. 4. Влияние пористости на характер излома литейного магния ВАЛ19: *а* – испытание на растяжение после термообработки по режиму Т4; *б* – испытание на растяжение после технологической обработки (Т4 + поверхностная обработка электрокорундом отливки с двух сторон + ГИП)

Обработанные абразивоструйным способом отливки, в отличие от пропитанных, хорошо свариваются и их можно применять в сварных конструкциях. Положительные результаты получены при сварке литых образцов типа «полусфера» (рис. 5).

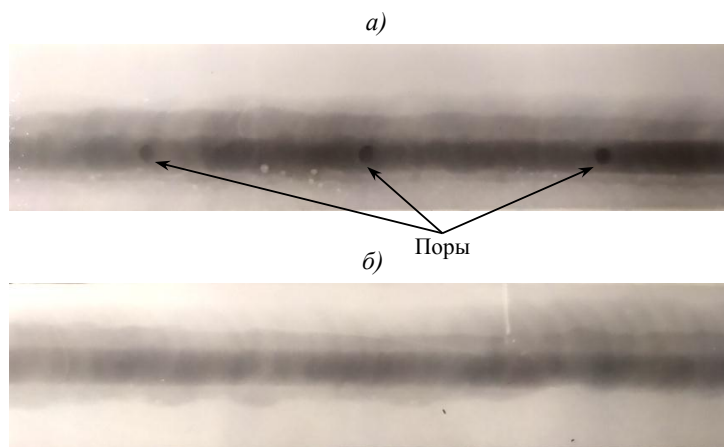


Рис. 5. Сварные швы (рентгеноконтроль) литых образцов типа «полусфера» из сплава ВАЛ19, отлитые в ХТС ($\times 1$): *а* – без обработки в состоянии Т4; *б* – после технологической обработки Т4 + абразивоструйная обработка с двух сторон + ГИП

Качество сварных швов контролировали с помощью рентгеновского просвечивания. В результате сварки отливок типа «полусфера» методом ручной аргоно-дуговой электросварки (АрДЭС: сила тока 115 А, скорость сварки 15 м/ч), термообработанных по режиму Т4, на рентгенограммах появляются поры, имеющие сферическую форму (рис. 5, *а*). Возникновение пористости в околошовной зоне вблизи линии сплавления объясняется процессами термодиффузии водорода в этой зоне, подвергающейся нагреву до температуры жидко-твердого состояния, и формированием микронесплошностей газоусадочного происхождения, объем которых зависит от скорости кристаллизации и при литье в формы из ХТС возрастает. Поэтому, в случае применения отливок из магналиев (сплава ВАЛ19), отлитых в форму из ХТС, получение качественных сварных соединений затруднено.

При использовании абразивоструйной обработки и ГИП (табл. 2, режим 5) достигли высокой плотности отливок (до I–II балла пористости), что обеспечило получение качественных сварных соединений. Рентгеновский контроль показал высокую плотность сварных соединений с применением отливок, полученных по режиму 5 (рис. 5, *б*). В сварном шве и околошовной зоне отсутствуют скопления газовых раковин и пор. В процессе ГИП под воздействием температуры и давления водород будет диффундировать

в твердый раствор сплава, частично растворяясь в нем, и уходить в рабочую среду газостата. Это приводит к снижению газосодержания и плотности материала.

Механические свойства сварных соединений из сплава ВАЛ19 в зависимости от обработки отливок (метод литья – ХТС) представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Механические свойства и герметичность сварных соединений
из литейного магния ВАЛ19 в зависимости от режима обработки**

Условный номер режима	Режим обработки	Механические свойства		Герметичность, МПа
		σ_B , МПа	δ , %	
1	Без обработки (в состоянии Т4)	320–330	8,0–9,0	0,1
2	Т4 + абразивоструйная с двух сторон отливки + ГИП	350–370	10,0–12,0	>1,0

Анализ приведенных данных показывает, что образование дефектов в высокотемпературной области зоны термического влияния при сварке литейного магния определяется технологией обработки отливок, которая изменяет плотность литья. Сварные соединения из предварительно обработанных отливок, соответствующих I–II баллу пористости, после двухсторонней абразивоструйной обработки и ГИП обладают высокими механическими свойствами и герметичностью (режим 2).

Испытания на общую коррозию проводили при полном погружении вырезанных из отливки образцов в смесь состава: 3%-ный раствор NaCl + 0,1%-ный H₂O₂. Критерием общей коррозионной стойкости служил процент снижения механических свойств после коррозии. Результаты коррозионных испытаний показаны в табл. 4.

Таблица 4

**Влияние абразивоструйной обработки и ГИП
на коррозионную стойкость отливок**

Режим обработки	Механические свойства								
	до коррозии			после коррозии			потери, %		
	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ , %	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ , %	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ
	МПа			МПа					
Т4	350–370	220–240	9,0–10,0	345–365	215–235	8,5–9,5	1,6	2,1	5,7
Т4 + абразивоструйная с двух сторон отливки + ГИП	390–410	240–260	11,5–13,0	385–405	235–255	11,3–12,8	0,8	1,2	1,9

При испытании на общую коррозию установлено, что вырезанные образцы из отливки, полученной методом литья в формы из ХТС и подвергнутой абразивоструйной обработке электрокорундом и ГИП, обладают более высокой общей коррозионной стойкостью. Положительное воздействие комплексной обработки на коррозионную стойкость литейного магния в значительной степени объясняется снижением содержания водорода.

Таким образом, обеспечить герметичность отливок, отлитых в форму из ХТС, и сварных соединений позволяет процесс поверхностной деформационной обработки с последующим горячим изостатическим прессованием, способствующий устранению сквозных микрогазоусадочных каналов и формированию плотного наклепанного слоя.

Заключения

В результате анализа структуры и герметичности литейного коррозионностойкого магния ВАЛ19 с широким интервалом кристаллизации в зависимости от способа литья определен метод повышения герметичности и упрочнения сплава, позволяющий обеспечить высокую плотность отливок, полученных при литье в ХТС.

Применение абразивоструйной обработки поверхности электрокорундом с последующим горячим изостатическим прессованием обеспечивает при литье в ХТС получение отливок с плотной структурой (I–II балл) и повышенной герметичностью. Данный метод обработки гарантирует увеличение временного сопротивления и предела текучести на 10%, а относительного удлинения – более чем на 25%.

Применение поверхностного деформационного наклепа и последующего горячего изостатического прессования позволяет расширить границы применения литых деталей из высокопрочных коррозионностойких свариваемых магналиев и открывает перспективу для расширения их номенклатуры.

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., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
3. 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.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
5. Лукин В.И., Ковальчук В.Г., Иода Е.Н. Сварка плавлением – основа сварочного производства // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 130–143. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-130-143.
6. Фридляндер И.Н. Создание, исследование и применение алюминиевых сплавов. Избранные труды / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2013. 291 с.
7. Hafenstein S., Werner E. Pressure dependence of age-hardenability of aluminum cast alloys and coarsening of precipitates during hot isostatic pressing // *Materials Science & Engineering: A*. 2019. Vol. 757. P. 62–69.
8. Напалков В.И., Махов С.В., Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С. Физико-механические процессы рафинирования алюминия и его сплавов / под ред. В.И. Напалкова. М.: Теплотехник, 2011. 496 с.
9. Белов Н.А., Савченко С.В., Белов В.Д. Атлас микроструктур промышленных силуминов. М.: Издательский дом МИСиС, 2009. 204 с.
10. Белов Е.В., Дуюнова В.А., Леонов А.В., Трапезников А.В. Особенности формирования структуры и свойств литейных магналиев при термостабилизирующем отжиге // *Технология машиностроения*. 2019. №12. С. 5–12.
11. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2005. 376 с.
12. Engler O., Marioara C.D., Aruga Y. et al. Effect of natural ageing or pre ageing on the evolution of precipitate structure and strength during age hardening of Al–Mg–Si alloy AA 6016 // *Materials Science & Engineering: A*. 2019. Vol. 759. P. 520–529.
13. Кузнецов А.О., Оглодков М.С., Климкина А.А. Влияние химического состава на структуру и свойства сплава системы Al–Mg–Si // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2018. №7 (67). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-3-9.
14. Белов Е.В., Дуюнова В.А., Леонов А.В., Трапезников А.В. Управление структурообразованием и свойствами сварных соединений алюминиевых литодеформированных сплавов с малым удельным весом // *Сварочное производство*. 2019. №7. С. 3–11.
15. Постников Н.С. Упрочнение алюминиевых сплавов и отливок. М.: Металлургия, 1983. 119 с.

УДК 667.621

*Р.О. Шитов¹, Н.С. Китаева¹, Ю.М. Ширякина¹, Е.В. Куршев¹***ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ
МОДЕЛЬНОГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-19-28

Проведен анализ данных научно-технической литературы о применении различных модификаторов в качестве добавок, повышающих термостойкость полимерных связующих в окислительной среде. Исследовано влияние природы модификаторов, таких как пирогенный диоксид кремния (аэросил А-380), кристобалит, асбест (переработанный для клеев), волластонит, оксид железа (III), оксид церия (IV), на термоокислительную деструкцию модельного кремнийорганического связующего, а также выявлены их концентрационные закономерности. Проведена оценка микрофазовой структуры модифицированных образцов с отвержденной матрицей модельного кремнийорганического связующего.

Ключевые слова: термостойкие силоксаны, пленкообразующее кремнийорганическое связующее, модификатор, термоокислительная устойчивость.

*R.O. Shitov¹, N.S. Kitaeva¹, Yu.M. Shiryakina¹, E.V. Kurshev¹***RESEARCH OF INFLUENCE OF MODIFIERS
OF VARIED NATURE ON THE THERMO-OXIDATIVE
STABILITY OF A MODEL SILICONE BINDER**

The literature data on the use of various modifiers as additives that increase heat resistance of polymer binders in an oxidizing environment are analyzed. Influence of the nature of modifiers – pyrogenic silicon dioxide (aerosil A-380), cristobalite, asbestos (processed for adhesives), wollastonite, iron oxide (III), cerium (IV) oxide on the thermo-oxidative stability of a model silicone binder, and their concentration patterns have been investigated. Microphase structure of modified samples with a cured matrix of a model silicone binder was evaluated.

Keywords: thermostable siloxanes, film-forming silicone binder, modifier, thermo-oxidative stability.

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 современном мире развитие полимерных материалов со специальными свойствами и изделий на их основе является одним из весомых показателей научно-технического прогресса. Наиболее явно такое положение дел наблюдается в области авиакосмической техники, где полимерные композиционные материалы (ПКМ) со специальным набором эксплуатационных свойств крайне востребованы ввиду экстремальных условий их применения [1, 2].

Особым классом полимеров для авиакосмической техники являются кремнийорганические связующие, которые нашли применение благодаря стойкости к термоокислительной деструкции и способности к переработке различными способами под конкретные задачи [3].

В настоящее время пристальное внимание исследователей направлено на проблему непосредственного усиления необходимых специальных свойств полимерных матриц и ПКМ на их основе для дальнейшего научно-технического усовершенствования. Одним из путей решения данной проблемы является применение метода введения модифицирующих добавок в полимерную матрицу. При этом критического изменения остальных характеристик материала на ее основе допускать нельзя [4].

Большое количество публикаций [5–8], в том числе и работ сотрудников ФГУП «ВИАМ» [9–12], посвящено введению модификаторов в полимерные матрицы различных видов. Однако следует отметить, что лишь небольшая часть этих исследований связана с модификацией кремнийорганических полимеров ввиду специфики их ограниченного применения, в том числе из-за высокой ценовой категории материалов на их основе. Возможность усиления их уникального свойства – термостойкости, позволит значительно уменьшить производственные затраты, а также даст определенные преимущества с точки зрения более выгодного применения кремнийорганических композиционных материалов.

Модификация кремнийорганических связующих с целью улучшения их термической устойчивости при длительном воздействии температур представляет собой актуальную задачу.

Анализ данных научно-технической литературы по модификации кремнийорганических полимеров различными добавками [13–22], представляющими собой нано- и микроразмерные частицы разнообразной формы, позволил остановить выбор на следующих компонентах модификации: аэросил А-380, кристобалит, асбест, волластонит, оксид церия (IV), оксид железа (III).

В данной статье представлены результаты исследования влияния модификации модельного кремнийорганического связующего добавками различной природы и размера на потерю массы отвержденной модифицированной матрицы при изотермическом термостарении (при температуре 300 °С), а также на микроструктуру отвержденных образцов. В качестве модельного полимера выбрано кремнийорганическое связующее пленочного типа, содержащее небольшое количество гидридных функциональных групп – до 0,1% (по массе) [23].

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») [3].

Материалы и методы

Характеристика исходных компонентов

Для приготовления модифицированных образцов связующего использовали толуольный раствор кремнийорганического связующего пленочного типа с концентрацией 68,5% (по массе), а также следующие модификаторы:

– аэросил А-380 – порошок белого цвета с удельной поверхностью 380 ± 30 м²/г, средним диаметром частиц 7 нм, насыпной плотностью 40 г/дм³ (ГП «Калушский опытно-экспериментальный завод Института химии поверхности Национальной академии наук Украины»);

– волластонит Casiflux G20 – порошок белого цвета со средним диаметром частиц 5 мкм, насыпной плотностью 1,1 г/см³ (компания Sibelco, Бельгия);

– кристобалит Sibelite M6000 – порошок белого цвета с удельной поверхностью 5 м²/г, средним диаметром частиц 5 мкм, насыпной плотностью 420 г/дм³ (компания Sibelco);

– оксид церия (IV) (чистый для анализа – ЧДА) – порошок светло-желтого цвета со средним диаметром частиц 16 мкм (ТУ 6-09-17-190–84; ООО «Инновационно-промышленная компания «Юмэкс» (г. Уфа));

– оксид железа (III) – порошок темно-красного цвета (ТУ 6-09-5346–87; ООО «СпектрХим», г. Москва);

– асбест, переработанный для клеев марки «А», – порошок бело-серого цвета (ТУ 6-05-1379–76; ООО «Жилевский завод композитных материалов», Московская область).

Для удаления влаги, адсорбированной модификаторами при хранении, все используемые в работе модификаторы проходили сушку при температуре 150 °С в течение 4 ч в термошкафу.

Методика анализа

Суммарные потери массы при термоокислительном старении образцов, отвержденных по ступенчатому режиму, определяли после предварительной подготовки (измельчение в фарфоровой ступке, просеивание через сито №44) путем взвешивания фарфоровых тиглей с навеской через определенные промежутки времени после термостатирования при температуре 300 °С в течение 300 ч по формуле

$$L = \frac{(M_0 - M_1)}{M_n} \cdot 100\%,$$

где M_0 – масса тигля с навеской до термостатирования; M_n – масса навески отвержденного связующего до термостатирования; M_1 – масса тигля с навеской после термостатирования после определенного промежутка времени.

Микроструктурные исследования исходного и модифицированных образцов кремнийорганического связующего проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных (SE) электронов.

При подготовке к микроструктурным исследованиям отвержденные образцы модифицированных связующих приклеивали с помощью токопроводящего клея на основе углерода к держателю образцов для сканирующего электронного микроскопа. После полного высыхания клея при комнатной температуре поверхность сколов подвергали ионно-плазменному травлению в течение 1 ч в вакуумной установке JFC-1100 (фирма Jeol, Япония). Для снятия электрических зарядов при исследовании образцов диэлектриков в сканирующем электронном микроскопе на их поверхность наносили слой золота толщиной 5 нм в установке магнетронного распыления Q150R ES (фирма Quorum Technologies, Великобритания).

Методика проведения модификации и отверждение образцов

В толуольный раствор модельного кремнийорганического связующего вводили модифицирующие добавки в количестве 1, 2, 4% (по массе) и перемешивали при 500 об/мин на магнитной мешалке в течение 2 ч при комнатной температуре. Сразу после перемешивания полученные составы в количестве 10 г равномерно наносили методом полива на тефлоновые подложки (площадью 7×7 см² и высотой борта 1 см), затем помещали их в сушильный шкаф с предварительно выставленной температурой 110 °С на 3 ч. Количество летучих продуктов в образцах модифицированного связующего после удаления растворителя определяли по ГОСТ 31939–2012, оно составило ~(1,0–1,5)%.

Отверждение образцов модифицированных связующих проводили по ступенчатому режиму с конечной температурой отверждения 270 °С в печи Nabertherm N 60/65NA с циркуляцией воздуха.

Результаты и обсуждение

Связующие на основе кремнийорганических смол часто применяют в ряде областей промышленности, где требуются их определенные свойства: огне-, тепло-, радиационная стойкость, низкая диэлектрическая проницаемость/потеря и низкое водопоглощение [24]. Кроме того, известно, что при воздействии открытого пламени на кремнийорганические смолы выделяющиеся в процессе окисления летучие циклосилоксаны не участвуют в сгорании газа [25], а образование золы из диоксида кремния при деструкции силоксановой связи служит в свою очередь барьером для дальнейшей потери массы смолы и препятствует образованию летучих продуктов деструкции в результате окислительных процессов [26].

Невысокие концентрации модификаторов (от 0,25 до 4% (по массе)) обусловлены необходимостью сохранения оптимальных реологических свойств связующего для последующей его переработки. Реологические характеристики пленочного кремнийорганического связующего, использованного в исследовании, представлены в работе [27].

Исследовали отвержденные образцы как модифицированных кремнийорганических матриц, так и исходного полимерного материала в качестве образца сравнения. На рис. 1, а представлены графики изменения потери массы отвержденных образцов с выдержкой в течение 300 ч при температуре 300 °С. Для модификации полимерной матрицы использовали 1% (по массе) модифицирующей добавки разной природы.

Видно, что все графики показывают сначала высокую скорость потери массы во временном диапазоне от 0 до 12 ч, а затем выходят на плато. Это позволяет достоверно судить о разнице значений целевого показателя (потеря массы) между исходным и модифицированными образцами. Следует отметить, что во всех случаях, кроме введения добавки кристобалита (5,77% (по массе)), даже при концентрации 1% (по массе) потеря массы исследуемых образцов снижается, % (по массе): 5,01 – для аэросила А-380; 3,89 – для оксида железа (III); 4,57 – для оксида церия (IV); 3,80 – для волластонита; 4,10 – для асбеста – против 6,00% (по массе) для исходного образца.

Введение модификаторов в количестве 2% (по массе), как показано на рис. 1, б, приводит к большему совпадению результатов для следующих модификаторов: оксида железа (III), оксида церия (IV), асбеста, волластонита. Граница высокой скорости потери массы образцов сместилась к 25 ч термостатирования. Наблюдают снижение целевого показателя до следующих значений, % (по массе): 4,56 – для аэросила А-380; 4,04 – для оксида железа (III); 3,53 – для оксида церия (IV); 3,70 – для волластонита; 4,26 – для переработанного асбеста.

Дальнейшие исследования (рис. 1, в) показывают, что увеличение концентрации модификаторов до 4% (по массе) не приводит к существенному снижению значений потери массы модифицированных отвержденных образцов, а интервал выхода графиков на плато не изменяется.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что наилучшие результаты по термостабилизации отвержденных образцов модифицированного кремнийорганического связующего в условиях термоокислительной деструкции при температуре 300 °С показывают модифицирующие добавки оксида церия (IV) в концентрации 2% (по массе) и волластонита в концентрации 4% (по массе) – разница в значении потери массы с исходным кремнийорганическим полимером составляет 2,54 и 2,48% соответственно.

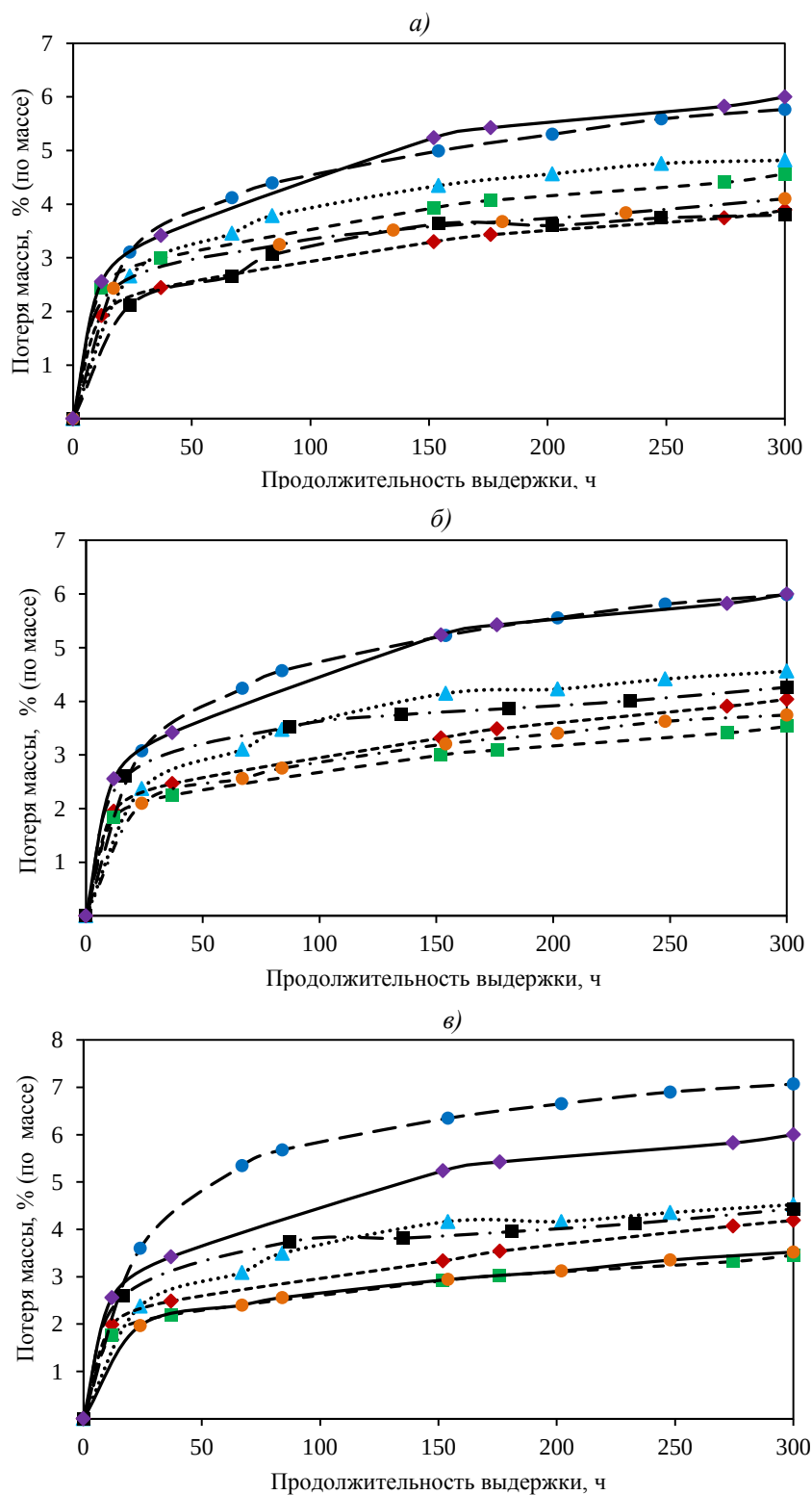


Рис. 1. Зависимость потери массы от времени термостатирования при температуре 300 °С кремнийорганических композиций с содержанием модифицирующей добавки, % (по массе): 1 (а), 2 (б), 4 (в), где $\blacklozenge$ – исходное модельное связующее; $\blacktriangle$ – аэросил А-380; $\blacklozenge$ – оксид железа (III) Fe_2O_3 ; $\blacksquare$ – оксид церия (IV) CeO_2 ; $\bullet$ – волластонит Casiflux G20; $\bullet$ – кристобалит Sibelite M6000; $\blacksquare$ – асбест

Из полученных результатов также следует, что введение кристобалита в количестве 2% (по массе) не влияет на потерю массы, а при увеличении его количества до 4% (по массе) потеря массы композиции по сравнению с исходным связующим даже возрастает.

Кроме того, целесообразно оценить возможное влияние модифицирующих добавок на микроструктуру образующегося при отверждении кремнийорганического полимера, а также выявить степень равномерности распределения модификаторов в объеме отвержденной полимерной матрицы.

Методом сканирующей электронной микроскопии проведены исследования микроструктуры пяти отвержденных образцов на основе кремнийорганического связующего (исходного и модифицированных) со следующими добавками: волластонитом, переработанным асбестом, оксидом железа (III) Fe_2O_3 и оксидом церия (IV) CeO_2 . Все модификаторы в этих композициях введены в количестве 4% (по массе). Результаты исследований приведены на рис. 2–6.

Полученные данные микроструктурных исследований исходного образца кремнийорганического связующего показали (рис. 2), что структура образца – без неоднородных включений. Распределение частиц микрофазовой структуры кремнийорганического связующего – равномерное. Размеры частиц дисперсной фазы, полученных путем ионно-плазменного травления слабосшитых участков образца, находятся в диапазоне от 60 до 200 нм.

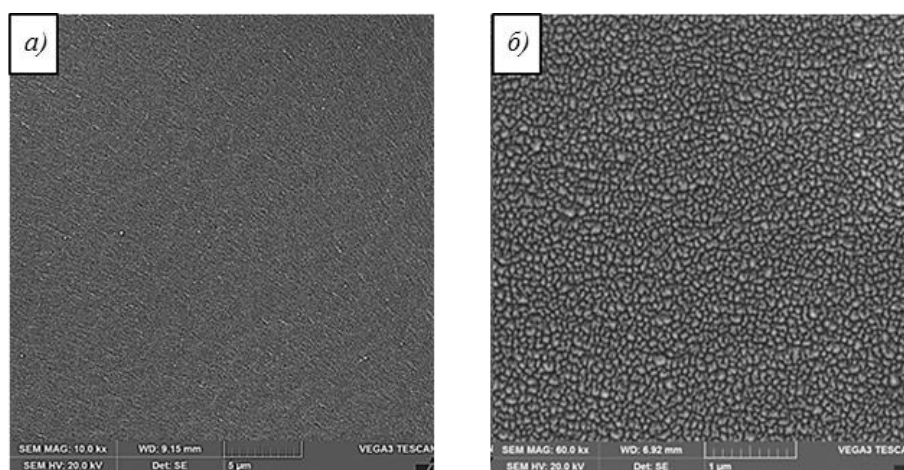


Рис. 2. Микроструктура (а – $\times 10000$; б – $\times 60000$) скола исходного кремнийорганического связующего

При микроструктурных исследованиях скола образца кремнийорганического связующего с добавлением волластонита (4% (по массе)) установили (рис. 3), что распределение частиц микрофазовой структуры матрицы, т. е. наиболее сшитых участков, – равномерное. Размеры частиц дисперсной фазы в структуре полимера увеличиваются по сравнению с исходным образцом до 400 нм. В результате можно сделать предположение, что увеличение размера сшитых участков отвержденной кремнийорганической матрицы изменяется под действием адсорбции части фракций полимерных цепей к поверхности модификатора, что влияет на показатели термостабильности модифицированного материала. Частицы волластонита при этом равномерно распределены в объеме исследованного образца.

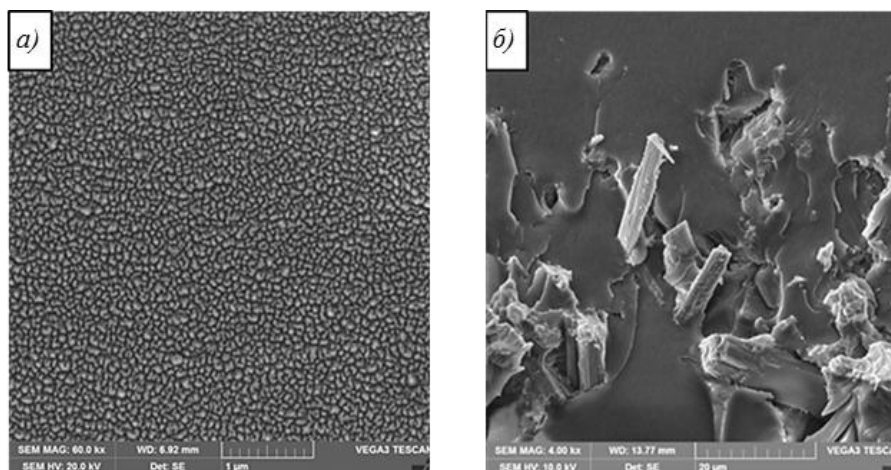


Рис. 3. Микроструктура ($a - \times 60000$; $b - \times 20000$) скола кремнийорганического связующего, модифицированного волластонитом (4% (по массе))

Микроструктурные исследования кремнийорганического связующего, модифицированного переработанным асбестом (4% (по массе)), показали (рис. 4), что в объеме образца волокна асбеста распределены неравномерно. Установлено, что волокна в отдельных случаях агрегируют и создают пучки (рис. 4, a), но также обнаружены участки, где волокна в матрице распределены равномерно (рис. 4, b). В связи с этим имеет место неравномерность качества сшивки отвержденного полимера, что может приводить к увеличению значения потери массы при термостарении в сравнении с результатами образца, модифицированного волластонитом.

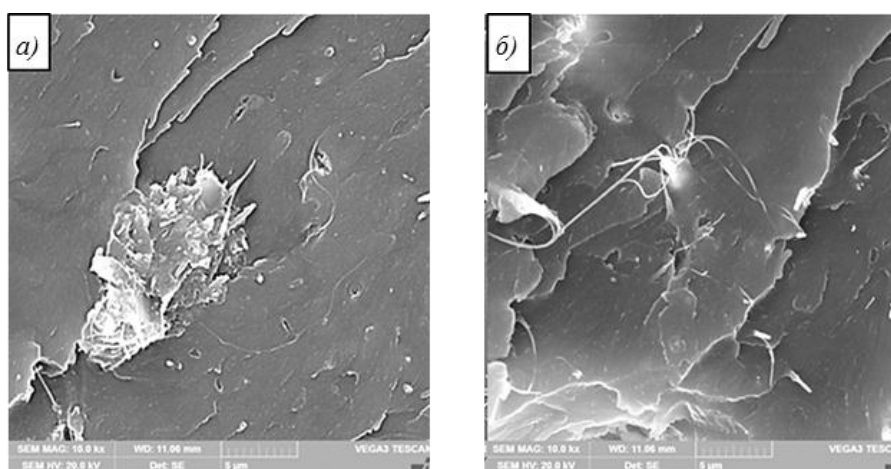


Рис. 4. Микроструктура ($a - \times 10000$; $b - \times 10000$) скола кремнийорганического связующего, модифицированного переработанным асбестом (4% (по массе))

Полученные данные микроструктурных исследований скола образца кремнийорганического связующего с добавлением оксида железа (III) (4% (по массе)) показали (рис. 5), что агрегаты наиболее сшитых частиц микрофазовой структуры композиции распределяются по всему объему образца равномерно. Частицы дисперсной фазы увеличиваются в размерах незначительно, по сравнению с исходным образцом, образуют длинные «цепочки» микрофазовой структуры длиной до 600 нм с плотной упаковкой, что свидетельствует о возможной структурообразующей роли частиц модификатора как центров сшивок полимерных цепей.

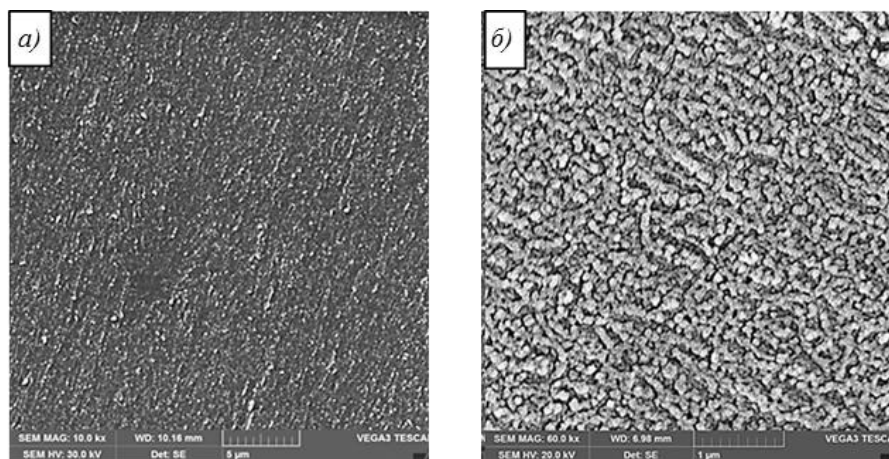


Рис. 5. Микроструктура ($a - \times 10000$; $b - \times 60000$) скола кремнийорганического связующего, модифицированного оксидом железа (III) (4% (по массе))

Микроструктурные исследования скола образца кремнийорганического связующего с добавлением оксида церия (IV) (4% (по массе)) показали (рис. 6), что микрофазовая структура матрицы имеет однородный вид и состоит из наиболее сшитых частиц дисперсной фазы размером от 100 до 400 нм, превышающей показателя для исходного отвержденного связующего.

Следует отметить, что эффективность термостабилизации основывается в данном случае не только на изменении микрофазовой структуры отвержденной кремнийорганической матрицы (модификатор – как ингибитор термического компонента деструкции ввиду ее доминирования при высоких температурах), но и на свойстве оксида церия (IV) деактивировать свободные радикалы в процессе окислительно-восстановительной реакции Ce^{4+} до Ce^{3+} с последующей регенерацией Ce^{4+} при окислении кислородом Ce^{3+} (снижение скорости термоокислительной компоненты деструкции) в процессе термостарения [20, 21].

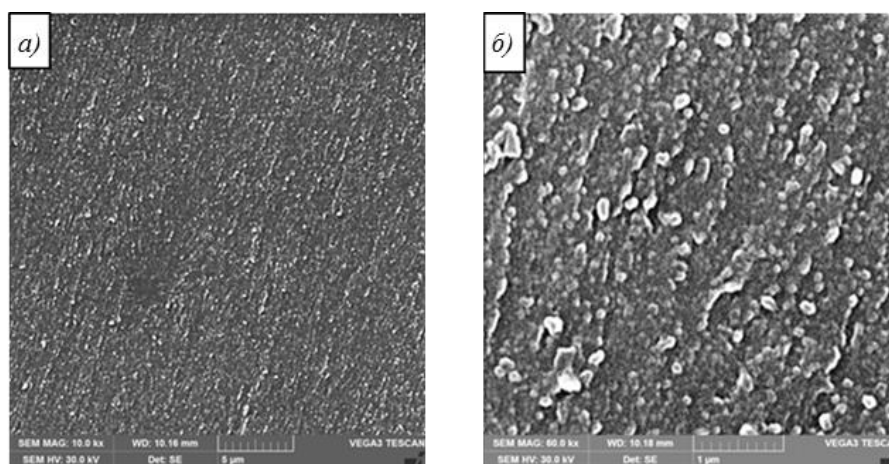


Рис. 6. Микроструктура ($a - \times 10000$; $b - \times 60000$) скола кремнийорганического связующего, модифицированного оксидом церия (IV) (4% (по массе))

Совокупность полученных результатов по термостарению и микроструктурному анализу позволяет сделать вывод о максимальной эффективности применения оксида церия (IV) в качестве термостабилизирующей добавки для модельного кремнийорганического связующего.

Заключения

Проведена оценка перспектив применения модификаторов для повышения термоокислительной устойчивости разработанного пленкообразующего кремнийорганического блоксополимера для улучшения его эксплуатационных характеристик.

Из полученных данных можно сделать вывод, что наилучшие результаты по термостарению отвержденных образцов кремнийорганического связующего достигнуты с применением модифицирующей добавки из оксида церия (IV) в количестве 2% (по массе) и волластонита в количестве 4% (по массе). Установлено, что увеличение количества введенного в кремнийорганическое связующее волластонита приводит лишь к небольшому усилению его стойкости к термостарению, т. е. эффективное количество для применения волластонита в качестве термостабилизирующей добавки находится в диапазоне от 2 до 4% (по массе).

Установлено также, что введение кристобалита для увеличения термоокислительной устойчивости связующего нецелесообразно.

Следует отметить, что эффект термостабилизации от введения волластонита не уступал (а иногда и превышал) эффекту от введения переработанного асбеста, что делает возможной замену вредного для здоровья с точки зрения канцерогенности асбеста в качестве термостабилизатора на более экологичный волластонит.

Анализ микрофазовой структуры сколов отвержденных модифицированных образцов показал видимые изменения в сравнении с исходным образцом, в связи с чем планируется более детальное изучение данного аспекта с учетом оценки равномерности распределения частиц модификатора в объеме отвержденной полимерной матрицы.

Благодарности

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику лаборатории «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости» А.М. Шестакову и коллективу «Лаборатории климатических, микробиологических исследований и пожаробезопасности материалов» за помощь в проведении термостатирования экспериментальных образцов.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Основные направления развития материалов для авиакосмической техники XXI века // Перспективные материалы. 2000. №3. С. 27–36.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах. Ч. 2 // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №11. С. 2–16.
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. Алдошин С.М., Бадамшина Э.Р., Каблов Е.Н. Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками // Тез. докл. науч.-технол. секций I Междунар. форума по нанотехнологиям Rusnanotech'08. М.: РОСНАНО, 2008. Т. 1. С. 385–387.
5. Devendra K., Rangaswamy T. Determination of mechanical properties of Al_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and SiC filled E-glass/epoxy composites // International Journal of Engineering Research and Applications. 2012. Vol. 2. P. 2028–2033.
6. Ajayan P.M., Linda S., Schadler L.S., Braun P.V. Nanocomposite Science and Technology. Wiley-VCH, 2003. 236 p.
7. Petrucci R., Torre L. Filled Polymer Composites // Modification of Polymer Properties. William Andrew Publishing, 2017. P. 23–46.

8. Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotube and their composites: a review // *Composite science Technology*. 2001. Vol. 61. No. 13. P. 1899–1912.
9. Пономарева Е.А., Яковенко Т.В. Влияние препаратов с наночастицами серебра на свойства текстильных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №4. С. 35–38.
10. Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Краев И.Д. Нанокompозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура и свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. С. 29–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-29-33.
11. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 277–286.
12. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №4 (57). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
13. Roger R. Fillers for Polymer Applications // *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. Springer International Publishing, 2017. 489 p.
14. Yue Y., Zhang C., Zhang H. et al. Rheological behaviors of fumed silica filled polydimethylsiloxane suspensions // *Composites: Part A*. 2013. Vol. 53. P. 152–159.
15. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние нано- и ультрадисперсных частиц диоксида кремния (SiO₂) на ударную вязкость эпоксидных полимеров // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №6 (78). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-3-12.
16. Pratapa S., Wahyuni T., Fauziyah N.A. et al. Synthesis and thermomechanical characterization of PEG/cristobalite composites // *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2017. Vol. 31. No. 8. P. 3653–3656.
17. Hamdani S., Longuet C., Lopez-Cuesta J., Ganachaud F. Calcium and aluminium-based fillers as flame-retardant additives in silicone matrices. I. Blend preparation and thermal properties // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. Vol. 95. P. 1911–1919.
18. Park E.-S. Mechanical Properties and Processibility of Glass-, Fiber-, Wollastonite-, and Fluoro-Rubber-Reinforced Silicone Rubber Composites // *Wiley InterScience*. 2006. Vol. 105. No. 2. P. 460–468.
19. Петрова А.П. Клеящие материалы: справочник. М.: Каучук и резина, 2002. 196 с.
20. Xu X., Liu J., Chen P. et al. The effect of ceria nanoparticles on improving heat resistant properties of fluorosilicone rubber // *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. Vol. 133. No. 42. P. 44117–44124.
21. Han R., Wang Z., Zhang Y., Niu K. Thermal stability of CeO₂/graphene/phenyl silicone rubber composites // *Polymer Testing*. 2019. Vol. 75. P. 277–283.
22. Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Lopez-cuesta J.-M., Ganachaud F. Flame retardancy of silicone-based materials // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol. 94. P. 465–495.
23. Кондрашов Э.К., Китаева Н.С., Ширякина Ю.М., Новикова А.А., Малова Н.Е., Шимкин А.А., Пономаренко С.А., Апальков А.В., Федосов И.А. Химическая модификация разветвленных полиорганосилоксанов как метод молекулярного дизайна для решения задачи создания полимерной основы высокотермостойких покрытий холодного отверждения // *Вестник РФФИ*. 2015. №1. (85). С. 60–71.
24. Zhu B., Katsoulis D.E., Keryk J.R., McGarry F.J. Toughening of a polysilsesquioxane network by homogeneous incorporation of polydimethylsiloxane segments // *Polymer*. 2000. Vol. 41. P. 7559–7573.
25. Buch R.R. Rates of heat release and related fire parameters for silicones // *Fire Safety Journal*. 1991. Vol. 17. No. 1. P. 1–12.
26. Hsieh F.-Y. Shielding effects of silica-ash layer on the combustion of silicones and their possible applications on the fire retardancy of organic polymers // *Fire and Materials*. 1998. Vol. 22. No. 2. P. 69–76.
27. Гусева М.А. Использование реологического метода испытаний при разработке полимерных материалов различного назначения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №11 (71). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-35-44.

УДК 339.13.017:678.8

М.С. Дориомедов¹**РОССИЙСКИЙ И МИРОВОЙ РЫНОК
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-29-37

Статья посвящена рассмотрению рынка полимерных композиционных материалов (ПКМ) в России и мире. Приведены данные: об ориентировочном объеме рынка композитов в стоимостном и натуральном выражении в мире и России на основании расчетов автора и анализа литературных источников; об объемах применения ПКМ в различных отраслях промышленности. Рассмотрено состояние производства армирующих компонентов для изготовления полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: полимерные композиты, объем мирового рынка композитов, объем российского рынка композитов, потребление, состояние российского рынка, стекловолокно, углеродное волокно, арамидное волокно.

M.S. Doriomedov¹**RUSSIAN AND WORLD MARKET
OF POLYMER COMPOSITES (review)**

The article is devoted to the market of polymer composite materials in Russia and the world. The data on the estimated volume of the composites market in value and physical terms in the world and Russia are given based on the calculations of the authors and the analysis of literary sources. The data on the volumes of application of composite materials in various industries are presented. The state of production of reinforcing components for the production of polymer composite materials is considered.

Keywords: polymer composites, global composites market volume, volume of the Russian composites market, consuming the state of the Russian market, glass fiber, carbon fiber, aramid fiber.

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

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) обладают уникальными свойствами, благодаря чему используются во многих отраслях промышленности [1, 2]. Дальнейшее усовершенствование и расширение сфер их применения являются важными задачами с точки зрения научно-технического развития страны и современных технологий. В последние семь лет происходило интенсивное становление композитной отрасли России в рамках реализации подпрограммы 14. «Развитие производства композиционных материалов (композитов) и изделий из них» Государственной программы «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности», в рамках которой в 2020 г. будет завершен 31 проект. Главная цель подпрограммы – стимулирование развития отрасли конструкционных и композиционных материалов нового поколения.

С момента реализации подпрограммы наметилась тенденция к увеличению объемов производства и применения полимерных композиционных материалов, в том числе за счет разработки и утверждения национальных стандартов в данной области.

Рост производства ПКМ, их широкое применение в различных отраслях промышленности России, большое количество работ, выполненных по линии различных министерств и ведомств, делают необходимым проведение оценки объема российского рынка полимерных композиционных материалов.

Цель данной статьи – анализ текущего состояния рынка ПКМ России с учетом всплеска 2013 г., когда началась реализация подпрограммы 14.

Мировой рынок полимерных композиционных материалов

По мнению большинства консалтинговых компаний, наблюдается непрерывный рост мирового рынка ПКМ. Его объем, по разным оценкам, составил в 2019 г. ~ (90,6–93,6) млрд долл. (рис. 1) и ~12,0 млн т в натуральном выражении. Совокупный среднегодовой темп роста прогнозируется в диапазоне от 4 до 7,7%, что до 2024 г. должно обеспечить объем рынка на уровне 103–131,6 млрд долл. и ~(13–14) млн т [3–8]. Прогнозируется, что в 2020 г. объем мирового рынка ПКМ снизится на 1,5–2,0% как в денежном, так и натуральном выражении.

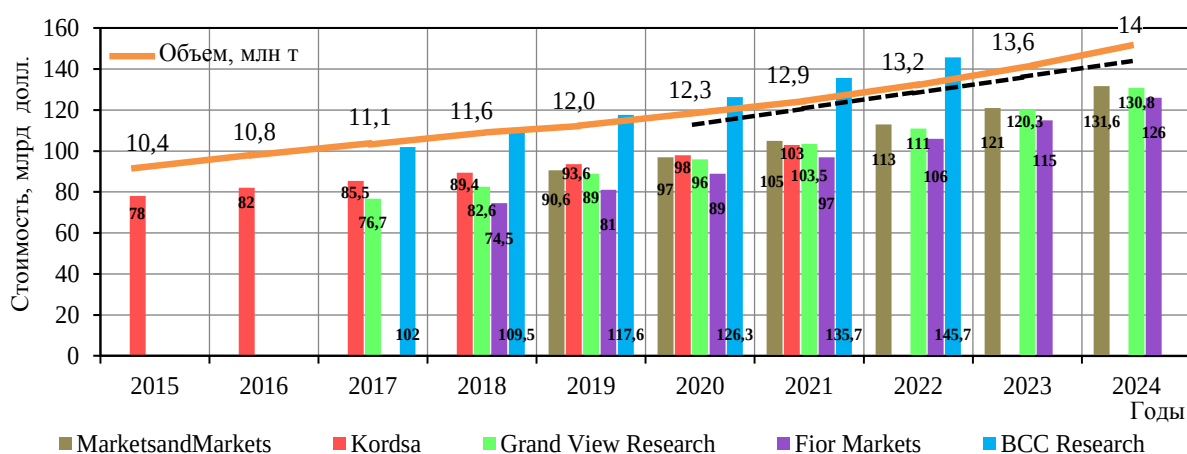


Рис. 1. Оценка мирового рынка полимерных композиционных материалов

На Азиатский регион приходится наибольшая доля рынка в индустрии полимерных композиционных материалов благодаря растущей экономике Китая и Индии. Транспортная, строительная, ветроэнергетическая отрасли, а также производство труб и резервуаров интенсивно развиваются в странах региона, тем самым стимулируя спрос на ПКМ.

В 2019 г. на азиатский рынок приходилось 48% от мирового рынка в натуральном выражении и 43% – в стоимостном, при этом только на китайский рынок 28% от мирового рынка в натуральном выражении, или 3,4 млн т (табл. 1).

Таблица 1

Структура рынка ПКМ по странам в 2019 г.

Натуральное и стоимостное выражение	Северная Америка	Европа	Китай	Азия (без Китая)	Африка и Ближний Восток	Южная Америка	Сумма
млн т/%	3,1/26	2,4/20	3,4/28	2,4/20	0,4/4	0,3/2	12,0/100
млрд долл./%	27,9/30	19,5/21	23,3/25	16,7/18	3,7/4	1,9/2	~(90–93)/100

Рынок Северной Америки с объемом 3,1 млн т занимает 26% от мирового рынка в натуральном выражении и 30% – в стоимостном. На рынок Южной Америки приходится 2% от мирового рынка, или 0,3 млн т [4].

На европейский рынок приходится около 20% от мирового рынка, как с точки зрения объема, так и стоимости. Рынок Африки и Ближнего Востока с 0,4 млн т занимает 4% от мирового рынка, как по объему, так и по стоимости.

Структура рынка полимерных композиционных материалов с дифференциацией по странам на 2019 г. и прогноз изменений до 2024 г. представлены на рис. 2.

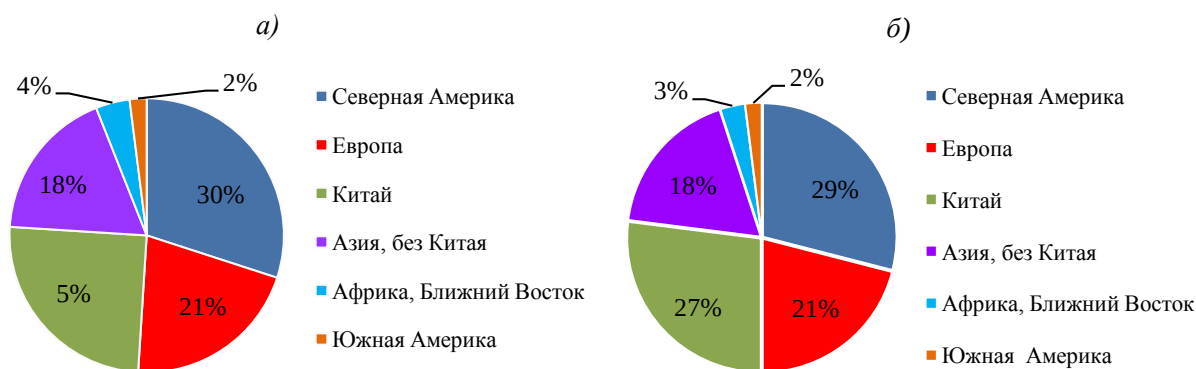


Рис. 2. Структура рынка ПКМ по странам в 2019 г. (а) и прогноз на 2024 г. (б) в стоимостном выражении

Полимерные композиционные материалы все чаще применяются в транспортном машиностроении (28%), строительстве (19%), электронике (16%), производстве труб и резервуаров (15%) – цифры могут варьироваться в зависимости от региона и меняться со временем.

Среди полимерных матриц с экологической точки зрения термопласты являются желательными для использования в ПКМ, однако высокие вязкость расплава и стоимость сырья являются основными ограничениями их массового применения. Термопласты требуют дорогостоящих технологий обработки, при которой используются высокие температуры (200–400 °С) и давление для реализации процесса инфильтрации и оптимального уплотнения. Реактопласты обладают низкой вязкостью, что делает их идеальными для недорогой обработки, удобной пропитки армирующих волокон, поэтому они являются наиболее распространенными. Потребление ПКМ по типу полимерной матрицы в мире оценивается следующим образом: 67% – реактопласты; 33% – термопласты (табл. 2, рис. 3). Структура рынка получена путем усреднения значений, приведенных в источниках [4, 9], – данные значения могут варьироваться в различных источниках в пределах $\pm 3\%$ и меняться со временем.

Таблица 2

Структура рынка ПКМ в зависимости от типа матрицы и армирующего компонента

Матрица, %		Армирующее волокно, %			
термо-реактивная	термо-пластичная	стекло-волокно	угле-волокно	aramидное волокно	остальные
67	33	87	11	1	1

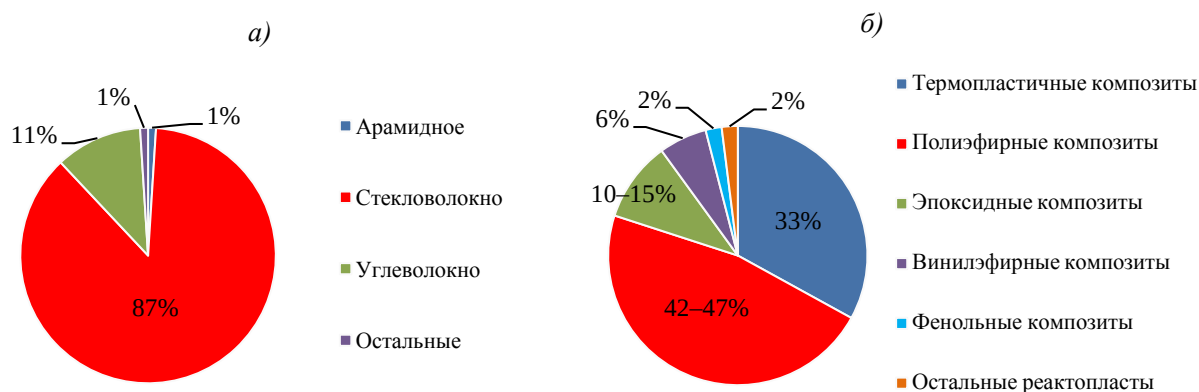


Рис. 3. Структура рынка ПКМ по типу армирующего компонента (а) и типу полимерной матрицы (б) [10]

В табл. 3 представлено распределение рынка термореактивных и термопластичных композиционных материалов в натуральном выражении в зависимости от регионов. На Азиатско-Тихоокеанский регион приходится основная доля рынка как термореактивных, так и термопластичных композитов в натуральном и стоимостном выражении.

Таблица 3

Структура рынка ПКМ в зависимости от типа полимерных матриц по ключевым регионам в 2019 г.

Структура рынка	Северная Америка	Европа	Азиатско-Тихоокеанский регион	Ближний Восток и Африка	Южная Америка	Итого
ПКМ, млн т/%	~3,1/26	~2,4/20	~5,8/48	~0,4/4	~0,3/2	~12,0/100
Термопласты, млн т/%	0,93/30,3	0,72/30,3	1,90/32,8	0,01/2,9	0,01/3,8	3,57/100
Реактопласты, млн т/%	2,17/26	1,68/20	3,90/46	0,39/5	0,29/3	8,43/100

Термореактивные полимерные материалы имеют низкую стоимость и обладают высокими эксплуатационными свойствами. Среди них наиболее часто применяются полиэфирные смолы и гибриды (например, винилэфирные смолы), на долю которых приходится 67% от мирового производства термореактивных смол, 22% приходится на эпоксидные смолы, а остальные 11% – на другие типы смол (фенольные, полиимидные, цианатные, полиуретановые, кремнийорганические). По данным источника [11], общемировое производство термореактивных смол в 2017 г. составило ~8,26 млн т. Стекловолокно дешевле, чем углеродное и арамидное волокно, а также обладает хорошими физико-механическими свойствами. Композиционные материалы на их основе используются при изготовлении труб, резервуаров, лодок, в строительстве, самолетостроении, ветроэнергетике, электрике и электронике, судостроении.

Российский рынок полимерных композиционных материалов

В России более 100 предприятий занимаются производством полимерных композиционных материалов, 61 из которых – средние и крупные предприятия, где, по различным оценкам, работают более 30 тыс. человек. Производство ПКМ увеличивается, но не такими высокими темпами, как в США, Европе или Азии. Так, потребление композиционных материалов на душу населения колеблется в мире между 4 и 10 кг (табл. 4), в России данный показатель на 2019 г. составил ~0,5 кг (в 2013 г. 0,3 кг).

Таблица 4

Потребление композитов на душу населения по странам [4]

Потребление на душу населения	США	Япония	Германия	Австрия	Франция	Англия	Испания, Португалия	Участники Бенилюкс	Скандинавские страны	Италия	Греция	Турция
кг	7,1	5,8	9,1	4,0	3,9	2,3	3,1	10,6	4,4	4,7	3,2	3,4

В 2019 г. объем российского рынка ПКМ достиг показателя в 57,9 млрд руб. в стоимостном выражении и >70 тыс. т в натуральном выражении, что практически в 2,5 раза больше, чем в 2013 г.

Композиты активно применяются в автомобильной и сельскохозяйственной технике, железнодорожном машиностроении, строительном секторе и т. п. Так, на транспортное машиностроение приходится ~15 тыс. т композитов, главным образом при производстве автомобилей «КамАЗ», LADA, модернизированной техники «Кировец» серии К-744Р, «Урал Next» [12], а также подвижных локомотивов (электропоездов, тепловозов), вагонов метро серии 81-765/766/767 «Москва» (дальнейшее развитие – вагоны серии 81-760/761/763 «Ока») [13]. Кроме того, в инфраструктуре железнодорожного транспорта растет потребление композитных водоотводных лотков, шпал, изолирующих накладок (суммарно ~4 тыс. т). В строительном секторе увеличивается производство композитной арматуры (13,7 тыс. т в 2018 г., что на 2,4 тыс. т больше, чем в 2016 г. [14]), светопрозрачных конструкций (за счет ввода в эксплуатацию новых квартир), стеклопластиковых труб (по данным АСГ [15], в 2016 г. в России было произведено 24 тыс. т труб из стеклопластика).

В оборонной промышленности основной объем потребления ПКМ приходится на военное судостроение – главным образом при изготовлении минных тральщиков проекта 12700, корветов проекта 20380 [16], а также стеклопластиковой тары для боеприпасов (~1600 т в 2019 г.). Высок объем их потребления при производстве изделий для военной авиационной техники (>150 т), стрелкового вооружения и т. п.

Распределение потребления полимерных композиционных материалов по отраслям в мире и России приведено в табл. 5.

Таблица 5

Распределение потребления полимерных композиционных материалов по отраслям промышленности [2, 4]

Отрасль промышленности	Потребление ПКМ, %		
	в мире	в Европе	в России
Транспортное машиностроение	28	30	20
Строительство	19	20	30
Электроника	16	14	Н/д*
Трубы и резервуары	15	13,5	42
Потребительские товары	8	3	Н/д
Ветроэнергетика	7	12	Н/д
Судостроение	3	5	2,5
Оборона и авиация	0,5	0,5	3,5
Прочее	3,5	2	Н/д

* Н/д – нет данных.

Видно, что основным сегментом мирового рынка с точки зрения объемов потребления ПКМ является транспортное машиностроение (28–30%), в то время как в России аналогичный сегмент занимает ~20%. Это может быть связано с недостаточно

высоким производством соответствующей отрасли в России. В то же время большой объем потребления композиционных материалов в строительстве (~30%), в сравнении с мировым объемом потребления в данном секторе (19–20%), связан с реализацией программы повышения энергетической эффективности, а также правительственными планами по увеличению объемов жилищного строительства не менее чем до 120 млн м². Еще одно отличие российского рынка от мирового заключается в доле ПКМ, используемых при изготовлении электроники, элементов ветрогенераторов: 12–14% – в мире; <0,5% – в России.

Обзор цен за 1 кг полимерного композиционного материала в 2019 г. показывает, что ПКМ для оборонной промышленности имеют самую высокую добавленную стоимость (>100 долл./кг). Стоимость полимерных композиционных материалов для строительства (профили, арматура, трубы) и потребительских товаров находится в диапазоне от 3 до 10 долл./кг.

Статистика потребления ПКМ в России в целом соответствует мировым тенденциям. Основной объем приходится на полимерные композиционные материалы, армированные стекловолокном (>80%), далее следуют угле- и арамидное волокно.

Стекловолокно

В России общий суммарный объем производства стекловолокна в натуральном выражении составляет >200 тыс. т. В 2019 г. основной объем выпускаемой продукции приходится на производство ленты, ровницы, пряжи из стекловолокна (135,7 тыс. т, что на 6,2 тыс. т больше, чем в 2018 г.). Товарная номенклатура производства стекловолокна и изделий из него в России представлена в табл. 6, экспорт и импорт стекловолокна по группам продукции – в табл. 7.

Таблица 6

**Объемы производства стеклянных наполнителей в России
(по данным Росстата)**

Номенклатура	2017 г.	2018 г.	2019 г.
Ткани из стекловолокна (включая узкие ткани), т	19568	25377	35482
Ленты, ровинг (ровница) и пряжа из стекловолокна, стекловолокно рубленое, т	127751	129495	135738
Сетки, холсты, маты, матрасы, плиты и прочие изделия из стекловолокна, кроме стеклотканей, тыс. м ³	73952	82135	82036

Таблица 7

**Экспорт и импорт стекловолокна по группам продукции
(по данным Федеральной таможенной службы России)**

Номенклатура	Экспорт			Импорт		
	2017 г.	2018 г.	2019 г.	2017 г.	2018 г.	2019 г.
Ткани из стекловолокна, т	6743	9238	9936	21545	25759	26720
Ленты, ровинг (ровница) и пряжа из стекловолокна, стекловолокно рубленое, т	10917	10946	10092	31202	39136	42021
Сетки, холсты, маты, матрасы, тонкие ткани (вуали), плиты и прочие изделия из стекловолокна, кроме стеклотканей, т	92383	95469	88477	7513	12890	14237

Общие объемы производства стекловолокна в России не позволяют говорить об экспортном потенциале данных наполнителей и их конкурентоспособности на мировом рынке, однако для удовлетворения нужд внутреннего рынка объемов производства достаточно. Основными производителями являются: АО «ОС Стекловолокно» (34% рынка (от выручки)), АО «НПО «Стеклопластик» (22%), АО «Стеклонит» (18%), ООО «П-Д Татнефть – Алабуга Стекловолокно» (14%), ПАО «Астраханское стекловолокно» (5%),

ООО «Ступинский завод стеклопластиков» (5%), ПАО «Новгородский завод стекловолокна» (2%), ООО «Махачкалинский завод стекловолокна» (1%), ОАО «Завод стекловолокна» (0,2%).

Углеволокно

По данным экспертов [17, 18], потребление углеволокна в России составляет 1–1,6% от мирового спроса, который, согласно [19], на 2018 г. составлял 78,5 тыс. т, а мощности производства – 149 тыс. т. Основными потребителями углеродных наполнителей в России являются атомная, космическая и авиационная промышленность, а основными производителями выступают ООО «Алабуга-Волокно», ООО «Аргон», ООО «ЗУКМ». Наиболее полная информация о рынке российских углеродных наполнителей приведена в работе [17].

Арамидное волокно

В России объем производства арамидного волокна не превышает 500 т. Арамидные волокна выпускают под торговыми марками: СВМ, Руслан, Армос, Артек, Русар-С, Русар-НТ, и используют для изготовления средств индивидуальной бронезащиты, кабельных изделий, огнезащитной одежды, а также в качестве армирующих наполнителей высокопрочных органопластиков. Органопластики широко применяются в конструкциях самолетов и вертолетов и являются самыми легкими полимерными композиционными материалами. Производителями выступают АО «Каменскволокно» (94% рынка), АО НПП «Термотекс» (4%), ООО «Лирсот» (2%). Производимое волокно по своему составу и принятой технологии обеспечивает более высокие свойства волокон, чем у зарубежных аналогов [20]. В табл. 8 представлен экспорт и импорт арамидного волокна по группам продукции.

Таблица 8

**Экспорт и импорт арамидного волокна по группам продукции
(по данным Федеральной таможенной службы России)**

Номенклатура	Экспорт			Импорт		
	2017 г.	2018 г.	2019 г.	2017 г.	2018 г.	2019 г.
Ткани из арамидов, т	4,1	23,1	54,2	34,1	168,6	69,9
Волокна, т	2,3	0,1	11	152	212	169
Жгуты, т	0,015	0,013	0	0,8	0,25	0

Лидерами в экспорте тканей из арамидов в Россию в 2019 г. являются Беларусь (41%), Чехия (35%), Китай (11%), США (5%), Германия (3%). Основные импортеры тканей из России – Казахстан (65%), Нидерланды (25%), Беларусь (8%), Украина (2%).

В 2019 г. в Россию импортировано 169 т арамидных волокон (могут быть включены метаарамидные волокна, которые в России не производятся). Основными импортерами являлись Корея (51%), Китай (32%), Таиланд (11%), США (3%).

Разработки ФГУП «ВИАМ» в области производства ПКМ

Первый композиционный материал, имевший название «дельта-древесина», был получен в ВИАМ в 1939 г. и в годы войны являлся основным конструкционным материалом планеров и воздушных винтов самолетов [2]. В настоящее время ФГУП «ВИАМ» – ведущее предприятие по разработке и производству ПКМ для авиации, энергетики и строительства.

Так, для авиационного двигателя ПД-14 в институте разработаны материалы марок ВКУ-25/SYT49S, ВКУ-39/ВТКУ-2.200, ВКУ-29/ВТКУ-3, ВПС-48/7781, применяемые в узлах мотогондолы двигателя. Для конструктивных элементов крыла самолета МС-21 в ВИАМ разработана линейка препрегов с пониженной температурой отверждения: ВПС-53/120, ВКУ-45/УМТ-3К.РТН, ВКУ-45/УМТ-12К.ОЖН [21, 22]. На основе

арамидных волокон СВМ, Руслан разработаны конструкционные органопластики (Органит 7Т, Органит 11ТЛ, Органит 12Т(М)-Рус, ВКО-19 и др.), которые используются для изготовления конструктивных элементов самолетов и вертолетов. Для перегородки кабины экипажа самолета Sukhoi Superjet 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 [23, 24].

Для строительной отрасли разработаны материалы марок ВКУ-51 (углепластик) и ВПС-58 (стеклопластик), которые прошли общую квалификацию, включающую ускоренные и натурные климатические испытания. Материалы применяются для изготовления изогнутых полых конструктивных элементов, которые могут быть использованы при строительстве арочных мостов. Пример применения материалов в качестве несущей конструкции – арочный автомобильный мост с двумя пешеходными переходами длиной 20 м, шириной 12 м и максимальной нагрузкой 100 т, построенный в р.п. Языково (Карсунский район, Ульяновская область) [25, 26]. Разработаны также стеклопластик ВПС-60Р и технология изготовления на его основе шпунтов двух типов (цилиндрический, шпунт Ларсена).

Для энергетической отрасли разработаны материалы, применяемые при силовой сборке на импульсных фототиристорах, – ВПС-61/Т-25, ВПС-61, ВКУ-49. Использование данных композиционных материалов обеспечивает снижение массы изделия на 35%.

Заключения

Анализ российского и мирового рынка полимерных композиционных материалов указывает на произошедшее за последние годы существенное увеличение объемов производства и потребления ПКМ как в Российской Федерации, так и в мире. В частности, данные по российскому рынку ПКМ свидетельствуют о серьезном росте потребления материалов в строительном секторе и транспортном машиностроении.

Основным сегментом мирового рынка с точки зрения объема потребления ПКМ является транспортное машиностроение (28–30%), в то время как в РФ аналогичный сегмент занимает около 20%. Это может быть связано с недостаточно высоким производством соответствующей отрасли. В то же время высокая доля строительной отрасли в российском рынке ПКМ (около 30% по объему потребления), в сравнении с долей строительства в мировом рынке (19–20%), связана с реализацией программы повышения энергетической эффективности, а также с правительственными планами по увеличению объемов жилищного строительства не менее чем до 120 млн м².

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. Composites Market by Fiber Type (Glass Fiber Composites, Carbon Fiber Composites, Natural Fiber Composites), Resin Type (Thermoset Composites, Thermoplastic Composites), Manufacturing Process, End-use Industry and Region – Global Forecast to 2024. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/composite-market-200051282.html> (дата обращения: 10.02.2020).
4. Hacıoğlu I.H. A Review of the Global Composites Market and Turkish Composites Market. URL: <https://www.reinforcer.com/en/category/detail/A-Review-of-the-Global-Composites-Market-and-Turkish-Composites-Market/61/350/0> (дата обращения: 10.02.2020).
5. Composites Market Size Worth \$130.83 Billion By 2024 | CAGR 7.8%. URL: <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-composites-market> (дата обращения: 10.02.2020).
6. Композиты 21 века: возможности и реальность // Neftegaz.ru. 2019. №2 (86). С. 30–33.

7. Global Composites Market is Expected to Reach USD 181.49 Billion by 2026: Fior Markets. URL: <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/01/17/1971822/0/en/Global-Composites-Market-is-Expected-to-Rreach-USD-181-49-Billion-by-2026-Fior-Markets.html> (дата обращения: 01.03.2020).
8. The Global Market for Composites: Resins, Fillers, Reinforcements, Natural Fibers and Nanocomposites Through 2022. URL: <http://www.bccresearch.com> (дата обращения: 10.02.2020).
9. Biron M. Thermoplastic Composites // Thermoplastics and Thermoplastic Composites (Third Edition). William Andrew, 2018. P. 821–882. DOI: 10.1016/B978-0-08-102501-7.00006-0.
10. Composites Market Report: Trends, Forecast and Competitive Analysis. 2020. URL: <https://www.lucintel.com/composites-market.aspx> (дата обращения: 22.04.2020).
11. Посмолим по-своему?: пост-релиз конференции «Полиэфирные и эпоксидные смолы – 2018» // Композитный мир. 2018. №5 (80). С. 24–27.
12. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н. Композиционные материалы в автомобильной промышленности (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №6 (54). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-7-7.
13. Дориомедов М.С., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю., Шеин Е.А. Полимерные композиционные материалы в железнодорожном транспорте России (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №7 (43). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-12-12.
14. Российский рынок композитной арматуры. Итоги 2018 // Композитный мир. 2019. №3 (84). С. 28–29.
15. Рынок труб из стеклопластика в России. Текущая ситуация и прогноз 2020–2024 гг. URL: <https://alto-group.ru/otchet/marketing/861-rynok-trub-iz-stekloplastika-tekuschaya-situaciya-i-prognoz-2017-2021-gg.html> (дата обращения: 19.03.2020).
16. Мишкин С.И., Дориомедов М.С., Кучеровский А.И. Полимерные композиционные материалы в судостроении // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №1 (25). Ст. 08. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 01.03.2020).
17. Валуева М.И., Сидорина А.И., Гуляев И.Н. Рынок российских углеродных наполнителей сегодня (обзор) // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №4 (22). Ст. 07. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 01.03.2020).
18. Сидорина А.И., Гуняева А.Г. Рынок углеродных волокон и композитов на их основе (обзор) // Химические волокна. 2016. №4. С. 48–53.
19. Лысенко А.А., Гладунова О.И. Мировое производство углеродных волокон // Композитный мир. 2019. №6 (87). С. 28–31.
20. 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: 01.03.2020).
21. Тимошков П.Н. Современные полимерные композиционные материалы для применения в авиационной технике // Материалы III Всерос. науч.-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения». М.: ВИАМ, 2018. С. 40–56.
22. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. №7–8. С. 54–58.
23. 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.
24. 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.
25. Евдокимов А.А., Мишкин С.И., Дышенко В.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов для изготовления элементов конструкции быстровозводимых мостовых сооружений // Материалы III Всерос. науч.-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения». М.: ВИАМ, 2018. С. 101–112.
26. Способ изготовления полого конструктивного элемента из композиционного материала: пат. 2633719 Рос. Федерация. № 2016140184; заявл. 12.10.16; опубл. 17.10.17.

УДК 678.8

А.С. Колобков¹

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44

В статье приводится описание новых, разработанных за последнее время во ФГУП «ВИАМ», полимерных композиционных материалов, применяющихся в различной авиационной технике, с использованием разнообразных армирующих наполнителей и полимерных связующих. Эти разработки связаны с развитием нового технологического уклада, появлением новых требований к авиационным изделиям и повышением требований к уже существующим, что в свою очередь формирует определенные требования к материалам. Представлены также марки материалов, области их применения и температуры эксплуатации.

Ключевые слова: углепластик, стеклопластик, органопластик, связующее, полимерные композиционные материалы, высокотемпературные углепластики.

A.S. Kolobkov¹

POLYMER COMPOSITE MATERIALS FOR VARIOUS AIRCRAFT STRUCTURES (review)

The article describes the new polymer composite materials developed recently in FSUE «VIAM», which are used in various aviation equipment, using a variety of reinforcing fillers and polymer binders. These developments are associated with the development of a new technological structure, the emergence of new requirements for aviation products and increasing requirements for existing ones, which in turn creates certain requirements for materials. The brands of materials, their application areas and operating temperatures are also presented.

Keywords: carbon fiber, fiberglass, organoplastics, binder, polymer composite materials, high-temperature carbon fiber plastics.

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 связи с развитием научно-технического прогресса и формированием шестого технологического уклада появляются новые требования к перспективным изделиям, которые не могут быть удовлетворены при использовании материалов предыдущих поколений. Для успешного выхода на новый уровень развития техники необходимо решить проблему, связанную с потребностями в новых материалах. Это в свою очередь позволит обеспечить конкуренто- и обороноспособность страны на протяжении последующих примерно 50–60 лет и осуществить плавный переход в следующий технологический уклад [1], который должен положительно отразиться на развитии различных отраслей промышленности.

На сегодняшний день полимерные композиционные материалы (ПКМ) используются уже во многих отраслях промышленности благодаря доступности сырья

и накопленному опыту их применения. Это в свою очередь позволило разработать и создать необходимое оборудование для их переработки в изделия и дальнейшего внедрения [2–4]. Соответственно, внедрение новых материалов главным образом будет зависеть от конструкторов, которые смогут наилучшим образом заменить традиционные материалы новыми разработками с лучшими свойствами.

Благодаря основному преимуществу ПКМ перед металлами – высоким удельной прочности и модулю упругости при значительно меньшей плотности [5], наблюдается неизменная тенденция – замена различных элементов авиационной техники из металлов на элементы из разнообразных композиционных материалов. Данная тенденция связана с повышением экологических норм и, соответственно, экономической эффективности летательных аппаратов. При этом накопление опыта использования угле-, стекло- и органопластиков позволяет постепенно расширять границы их применения.

На данный момент Боинг 787 Dreamliner – яркий пример того, где больше половины деталей выполнены из композиционных материалов. Этот самолет имеет более высокий КПД по сравнению с предыдущим аналогом и более низкий расход топлива. В российской авиации таким примером может служить МС-21.

Согласно общемировым трендам, для формирования соответствующих научно-технических заделов во ФГУП «ВИАМ» идут систематическое обновление и развитие приборной базы, предназначенной для исследований, разработки и производства новых материалов, обеспечивающих достижение авиационной техникой необходимых параметров [6, 7]. В то же время параллельно происходят освоение новых технологий, совершенствование системы качества и получение уникальных компетенций, направленных на снижение зависимости от импортных материалов [8]. Все перечисленные действия направлены на улучшение характеристик новых разрабатываемых материалов, повышение их конкурентоспособности и технологичности.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [9].

Стеклопластики

Одними из самых распространенных полимерных композиционных материалов, которые широко представлены во ФГУП «ВИАМ», являются стеклопластики. На сегодняшний день их разработано более 60 марок.

Как известно, ПКМ, изготовленные на основе стеклонаполнителей, имеют разное назначение за счет электроизоляционных свойств (в частности, защита от коррозии), а также радиотехническое (например, для обеспечения радиопрозрачности обтекателей самолетов) и конструкционное назначение [10, 11].

Для производства стеклопластиков радиотехнического назначения в Ульяновском филиале ФГУП «ВИАМ» на специальной площадке, исключающей попадание электропроводящих материалов, в том числе углеродной пыли, создано производство материалов КМКС – клеевых препрегов стеклопластиков. Препреги КМКС изготавливаются на основе полимерных связующих марок ВСК-14-1, ВСК-14-2 и ВСК-14-4, обеспечивающих работоспособность стеклопластиков в интервале температур от -60 до +175 °С. Эти материалы подходят для изготовления сотовых конструкций автоклавным методом формования за один цикл, что позволяет снизить затраты на производство изделий с сотовым заполнителем.

На сегодняшний день на основе негорючего клеевого связующего марки ВСК-14-6 разработан новый стеклопластик ВПС-68 для панелей пола самолета, который учитывает требования пожарной безопасности АП-25 [12]. В паре с этим стеклопластиком

разработан и углепластик ВКУ-59, также изготовленный на основе связующего марки ВСК-14-6, которое обеспечивает выполнение требований пожарной безопасности согласно АП-25. При разработке данных материалов учтены возможные нагрузки на панели пола самолета: перемещение пассажиров в различной обуви, провоз тележек. Планируется, что стеклопластик ВПС-68 и углепластик ВКУ-59 будут использоваться совместно при производстве панелей пола самолетов по прессовой технологии.

Углепластики

Применение углепластиков в современных и перспективных самолетах выгодно с точки зрения экономии массы конструкции, особенно для узлов и деталей, масса которых в свою очередь определяется в значительной степени требованиями жесткости, чем прочности. Наибольшее распространение в мире получили углепластики, изготовленные на основе эпоксидных полимерных матриц.

В настоящее время из-за отсутствия в России производства полного цикла собственного углеродного волокна необходимо найти замену ушедшим с рынка ранее доступным углеродным армирующим наполнителям. Для этого проведен поиск материалов и с 2017 г. во ФГУП «ВИАМ» открыто новое направление – разработка и производство углеродных тканей [13]. Кроме того, в Воскресенском экспериментально-технологическом центре запущен участок по их изготовлению, производственная мощность которого составляет до 60000 м²/год.

Ассортимент тканых углеродных армирующих наполнителей, разработанных институтом, включает в себя 11 наименований тканей с поверхностной плотностью от 200 до 600 г/м²: это как однонаправленные полотна с редким утком, так и равнопрочные саржевые ткани (рис. 1). В первую очередь данное производство направлено на обеспечение внутренних потребностей ФГУП «ВИАМ» для изготовления препрегов. В то же время всегда есть возможность осуществить поставку углеродных тканей, как уже разработанных марок, так и специальных, по требованиям заказчиков.

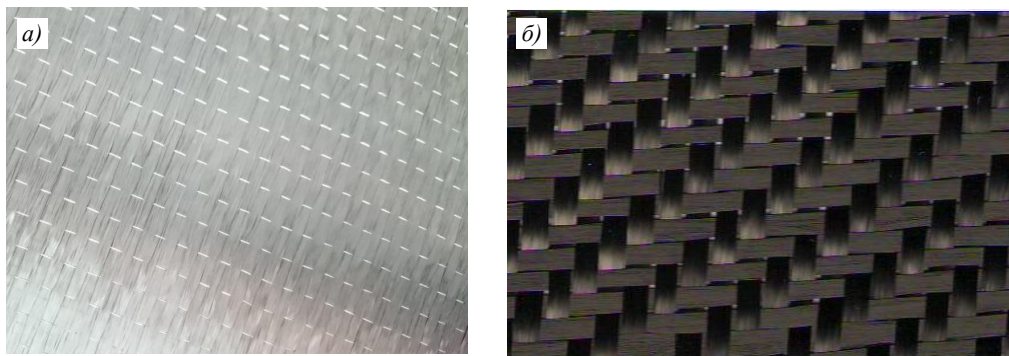


Рис. 1. Углеродные ткани производства ФГУП «ВИАМ» (200 г/м²):
а – марки VTkU-3 полотняного плетения; б – марки VTkU-2.200 саржевого плетения

Разработанные ткани применяются для получения конструкционных, высокотемпературных углепластиков и для изготовления полимерных композиционных оснасток.

Основной тенденцией развития авиационной техники, направленной на повышение весовой эффективности, как было отмечено ранее, является постепенная замена металлических изделий на композитные. Для этого во ФГУП «ВИАМ» налажен и осуществляется серийный выпуск препрегов с применением различных связующих: эпоксидных, фенолформальдегидных, цианатэфирных и полиимидных. Кроме препрегов, изготовленных на тканых армирующих наполнителях шириной 1000 мм, освоена

технология производства лент препрегов на жгутовом наполнителе, включая углепластики ВКУ-25 и ВКУ-28 для автоматизированной выкладки лентами шириной от 6,35 до 150 мм. Производимые однонаправленные ленты препрегов предназначены в первую очередь для высоконагруженных ответственных конструкций авиационной техники.

Единственный агрегат летательного аппарата, в котором композиты пока используются мало, – это реактивные двигатели, самая тяжелая и громоздкая часть самолета, за снижение массы которой в мире идет настоящая война технологий. В гражданской авиации, например, компания General Electric первой успешно применила в двигателе для Boeing 777 композитные лопасти, которые были легче аналогичных из титана.

Для изготовления высоконагруженных конструкций разработана целая серия углепластиков на основе высокодеформативного эпоксидного связующего марки ВСЭ-1212, которые применяются в деталях мотогондолы двигателя ПД-14 (рис. 2): ВКУ-25/SYT49S, ВКУ-28/SYT55, ВКУ-29/ВТКУ-3, ВКУ-39/ВТКУ-2.200 и ВКУ-39/ВТКУ-2.280. В частности, из этих материалов изготавливают: обшивку газогенератора, створки капота мотогондолы, реверсивное устройство, воздухозаборник. Благодаря использованию современного связующего и расплавной технологии изготовления препрегов на его основе получены высокотехнологичные материалы, обеспечивающие стабильность свойств в конечных изделиях, а продолжительная жизнеспособность позволяет проводить выкладку технологического пакета для формования в необходимые сроки [14, 15].



Рис. 2. Двигатель ПД-14

Кроме материалов, изготовленных на основе эпоксидного связующего марки ВСЭ-1212, разработаны полимерные композиционные материалы для элементов механизации, обладающие технологическим преимуществом. Для повышения технико-экономических показателей при изготовлении серийных изделий разработаны эпоксидное связующее марки ВСЭ-34 и материалы на его основе: препреги марок ВПС-53/120 и ВКУ-45. Ключевой особенностью данных материалов является пониженная температура переработки (140 °С), что позволяет снизить энергозатраты при формовании деталей и уменьшить трудоемкость при изготовлении трехслойных сотовых конструкций. Углепластики, изготовленные на основе связующего марки ВСЭ-34, предназначены в первую очередь для элементов механизации авиационной техники.

В настоящее время в России и за рубежом особое внимание уделяется высокотемпературным ПКМ (до 230–350 °С), в частности углепластикам, изготовленным на основе полиимидных, бисмалеимидных, фталонитрильных, фенолтриазиновых и других связующих. Одним из наиболее перспективных направлений решения задачи создания полимерных материалов для работы при температурах от 200 °С и более

является получение связующего с помощью реакции полициклотримеризации мономеров, содержащих две и более функциональные группы с кратными связями между гомо- и гетероатомами, которая приводит к образованию сшитой трехмерной структуры с одинаковыми межузловыми фрагментами и устойчивыми шестичленными ароматическими карбо- и гетероциклами в качестве узлов полимерной сетки [16].

В период с 2013 по 2014 г. разработанный метод синтеза триазинсодержащего полимера позволил получать его в виде высоковязкой смолообразной массы, хорошо растворимой в кетонах, сложных эфирах, спиртах, ароматических углеводородах. С использованием цианового эфира бисфенола А разработан ряд полициануратных связующих марок ВСТ-1208, ВСТ-1210, ВСЦ-14, ВСТ-32, которые перерабатываются по современным препреговым и инфузионным технологиям и обеспечивают работоспособность ПКМ до 200 °С.

Из-за высоких температур отходящих выхлопных газов силовых установок существует проблема, связанная с прогоранием панелей кожухов. Для ее решения разработаны специальные материалы, учитывающие этот фактор и обеспечивающие защиту от прогорания. К ним относятся углепластики марок ВКУ-42 и ВКУ-48, разработанные на основе цианатэфирных связующих, позволяющих изготавливать огнезащитные панели по автоклавной и инфузионной технологиям. Отверждение этих материалов протекает без выделения каких-либо низкомолекулярных продуктов реакции, что дает возможность получать монолитные матрицу и ПКМ на ее основе, обеспечивая при этом их высокие механические и эксплуатационные свойства.

Следует отметить, что данные материалы обладают работоспособностью при температуре от -60 до +200 °С и стойки к прогоранию при температуре 1100 °С в течение 15 мин. Благодаря этому появилась возможность создавать облегченные защитные перегородки, выполняющие роль несущих нагрузку конструкций. Такой подход может привести к существенному снижению массы авиационной техники.

Полимерные композиционные материалы используются не только в элементах планера и его силовых конструкций, ведутся работы по применению ПКМ и в деталях авиационного двигателя, а именно – для изготовления рабочего колеса центробежного компрессора. Данное решение позволит сократить трудоемкость при производстве изделия сложной геометрической конфигурации из металла и облегчить сам двигатель. Применение ПКМ в двигателестроении ограничено тем, что их нельзя сильно нагревать. Для преодоления этого ограничения разработан углепластик марки ВКУ-38, изготовленный на основе фталонитрильного связующего марки ВСН-31, материал которого способен работать несколько сотен часов при температуре 300 °С при высоких нагрузках [17]. Особенность данного материала заключается в том, что при варьировании температуры и времени дополнительной термообработки получаемого углепластика можно добиться увеличения его термостойкости. Так, например, фталонитрильные связующие, доотвержденные при температуре 480 °С в инертной среде, выдерживают кратковременный нагрев до 538 °С.

Кроме как в элементах самого двигателя, применение высокотемпературного углепластика предполагается и в других теплонагруженных частях авиационных конструкций. Однако из-за стойкости углепластика ВКУ-38 к горению и прогоранию он также может использоваться для изготовления огнезащитных перегородок, например в судах различного назначения для повышения их живучести, благодаря повышению пожаробезопасности и исключению распространения открытого пламени.

Органопластики

Кроме разработки привычных угле- и стеклопластиков, во ФГУП «ВИАМ» ведется направление по получению органопластиков с применением различных арамидных волокон и связующих [18]. Одной из последних является разработка органопластика нового

поколения, изготовленного на основе арамидных волокон Русар-НТ, которые являются нейтральными, не создают кислую среду, следовательно, не вызывают коррозию металлов. Материал из волокна Русар-НТ – органопластик ВКО-24, предназначен для обеспечения эксплуатационной надежности силовых элементов конструкций, работающих в условиях критически-растягивающих нагрузок. Данный материал применяется также при изготовлении торсионов рулевого винта вертолета. Его отличительной особенностью является высокая стойкость к воздействию атмосферной влаги благодаря использованию в его составе расплавного связующего и арамидных волокон нового поколения. Влагопоглощение органопластика ВКО-24 составляет примерно 1,1% и находится на уровне значений современных углепластиков, а если учитывать, что в изделиях композиционные материалы применяются с лакокрасочными покрытиями, то действие влаги значительно снижается [19], что в свою очередь приводит к сохранению свойств органопластика >70%.

Важно отметить, что при постепенном развитии данного направления, включающего в себя использование новых расплавных полимерных связующих и нейтральных арамидных волокон Русар-НТ, перспективы применения органопластиков расширятся благодаря значительному снижению влияния влаги на механические свойства в конечных изделиях.

Заключения

Постепенное накопление статистики по изучению поведения полимерных композиционных материалов в различных условиях позволяет совершенствовать, расширять область их применения и прогнозировать изменение характеристик. Так, например, новый органопластик ВКО-24, разработанный с учетом накопленного опыта, по влагопоглощению и сохранению свойств после термовлажностного старения находится практически на одном уровне с углепластиковыми.

При этом с появлением новых подходов к проектированию деталей авиационной техники из ПКМ и развитием технологий их переработки в изделия расширяются возможности по замене традиционных металлических материалов композиционными, что уже сейчас можно видеть на примере разработанной серии углепластиков ВКУ-29/SYT-55 и ВКУ-29/ВТКУ-2.200, используемых в производстве мотогондолы двигателя ПД-14.

Благодарности

Автор выражает благодарность за предоставленные сведения о рассматриваемых в статье полимерных композиционных материалах сотрудникам ФГУП «ВИАМ»: К.Р. Ахмадиевой, М.И. Валуевой, И.Н. Гуляеву, Г.Ф. Железиной, И.В. Зелениной, Г.С. Кулагиной, К.Е. Куцевичу, Р.Р. Мухаметову, А.М. Сафронову, А.И. Сидориной, Н.А. Соловьевой, А.И. Старкову, Т.Ю. Тюменевой, Р.Х. Хайретдинову, М.Б. Хине, а также Л.А. Дементьевой и А.А. Сереженкову.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
2. Борщев А.В., Гусев Ю.А. Полимерные композиционные материалы в автомобильной промышленности // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S2. С. 34–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-s2-34-38.
3. Кочуров Д.В. Высокопрочные полимерные композиционные материалы // Международный студенческий научный вестник. 2018. №5. URL: <http://eduherald.ru/article/view?id=19200> (дата обращения: 20.03.2020).

4. Бектуров К.Б., Зарипов Р.Ю., Медведев А.С., Каербек Д.З. Перспективы применения композиционных материалов в грузовом вагоностроении // Наука и техника Казахстана. 2017. №1–2. С. 25–33.
5. Молчанов Б.И., Гудимов М.М. Свойства углепластиков и области их применения // Авиационная промышленность. 1997. №3–4. С. 22–26.
6. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. №7–8. С. 54–58.
7. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
8. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
9. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
10. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 253–260.
11. Давыдова И.Ф., Каблов Е.Н., Кавун Н.С. Термостойкие негорючие полиимидные стеклотекстолиты для изделий авиационной и ракетной техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2009. №7. С. 2–11.
12. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25: утв. Постановлением 28-й сессии Совета по авиации и использованию воздушного пространства 11.12.2008. 3-е изд. с поправками 1–6. М.: Авиаиздат, 2009. 267 с.
13. Гуляева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // Авиационные материалы и технологии. 2018. №3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
14. Мишуров К.С., Мишкин С.И. Влияние внешней среды на свойства углепластика ВКУ-39 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №12 (48). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-8-8.
15. ПД-14: пять фактов о новом российском двигателе. URL: <https://rostec.ru/news/pd-14-pyat-faktov-o-povom-rossiyskom-dvigatele/> (дата обращения: 10.03.2020).
16. Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р., Долгова Е.В., Ахмадиева К.Р. Полициануратное связующее для получения композитов пропиткой под давлением // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №11 (47). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-11-5-5.
17. Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. Термостойкие углепластики для рабочего колеса центробежного компрессора // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №2 (38). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-8-8.
18. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Черных Т.Е., Черных К.Ю. Новые арамидные волокна Русар-НТ для армирования конструкционных органопластиков // Вопросы материаловедения. 2015. №1 (81). С. 60–72.
19. 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.

УДК 669.018.95

*Р.В. Батиенков¹, Н.П. Бурковская¹, А.Н. Большакова¹, А.А. Худнев¹***ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-45-61

Проведен обзор отечественных и зарубежных научно-технических литературных источников в области высокотемпературных композиционных материалов с металлической матрицей. Рассмотрена классификация композиционных материалов, описаны основные типы структур и характерные свойства композиционных материалов. Проведен обзор матричных металлов и сплавов для создания высокотемпературных композиционных материалов. Отдельными группами рассмотрены композиты на основе железа и никеля, а также на основе тугоплавких металлов и их соединений. Выявлены перспективы дальнейших исследований в области высокотемпературных композиционных материалов – например, использование композитов в аддитивном производстве.

Ключевые слова: композиционные материалы, никель, железо, тугоплавкие металлы, матрица, волокна, порошковая металлургия, аддитивные технологии.

*R.V. Batiенkov¹, N.P. Burkovskaya¹, A.N. Bolshakova¹, A.A. Khudnev¹***HIGH TEMPERATURE METAL MATRIX COMPOSITE MATERIALS (review)**

A review of our own country and foreign papers in the field of high temperature metal matrix composite materials was conducted in this work. A classification of composite materials was considered. Main types of structures and characteristic properties were described. Matrix metals and alloys for obtaining high temperature composite materials were reviewed. Iron-and nickel-based composites and refractory metals and their compounds are considered in separate groups. Prospects for further research in the field of high-temperature composite materials were identified – for example, the use of composites in additive manufacturing.

Keywords: composite materials, nickel, iron, refractory metals, matrix, fibres, powder metallurgy, additive technology.

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

Технологическое лидерство на мировой арене неразрывно связано с разработкой новых технологий и материалов. Повышение рабочей температуры материалов является одной из главных задач при создании перспективных материалов и изделий из них [1–4].

В качестве высокотемпературных материалов широкое применение находят материалы на основе металлов с повышенной температурой плавления. В результате технологического прогресса стало очевидно, что комплексное легирование в сочетании с оптимальной термической обработкой и усовершенствованием технологии получения материалов для повышения их жаропрочности исчерпали себя еще в прошлом веке [5]. Тем не менее требования конструкторов к рабочим параметрам многих изделий новой техники таковы, что обычные сплавы не могут их обеспечить. Устранение несоответствия между

требованиями новой техники к конструкционным материалам и возможностями классических сплавов достигается путем создания и применения композиционных материалов [5]. Цель данной работы – обзор достижений и последних исследований в области высокотемпературных композиционных материалов с металлической матрицей, их структуры и свойств, а также технологий получения. Широкий спектр используемых в технике материалов можно отнести к композиционным, но в рамках одной статьи рассмотреть их все затруднительно, поэтому уделено внимание материалам на металлической основе, создаваемым для использования в условиях повышенных температур.

Структура металлических композиционных материалов

Композиционные материалы являются неоднородными по своей природе и зачастую их структура ориентирована определенным образом [6, 7]. В работе [7] композиционные материалы предложено разделить на две большие группы в зависимости от того, какой механизм упрочнения реализуется: первая – волокнистые и слоистые; вторая – дисперсноупрочненные. Такое деление удобно для понимания сути вопроса и общего знакомства с металлическими композиционными материалами (МКМ), однако бывают случаи, когда реализуется смешанный механизм. В отдельную группу композиционных материалов можно выделить псевдосплавы.

К *волокнистым* композициям принято относить такие, которые состоят из основы и упрочняющих компонентов, таких как волокна (проволока), нитевидные кристаллы и др. К *слоистым* композициям относят такие, которые состоят из чередующихся армирующих компонентов в виде листов, пластин или фольг, прочно связанных между собой по всей контактной поверхности. К *дисперсноупрочненным* композициям относят материалы, в матрице которых равномерно распределены мелкие частицы, не вступающие с ней во взаимодействие и не растворяющиеся [6, 7].

Деление композиционных материалов на группы связано с принципиальными различиями. Несущий элемент в волокнистых и слоистых материалах – это армирующее волокно, проволока, фольга (фаза – упрочнитель). Обычно к армирующим элементам предъявляют следующие требования: высокая прочность, относительно высокий модуль упругости и, как правило, относительно низкая плотность. Несущий элемент в дисперсноупрочненных материалах, наоборот, матрица. Наличие в структуре материала ультрадисперсных частиц упрочняющей фазы, которые не растворяются в основе, а также однородная дислокационная структура благоприятствуют эффективному торможению дислокационной структуры вплоть до температуры плавления. Защита волокон или иных упрочнителей от повреждения в волокнистых материалах, обусловлена тем, что основа материала скрепляет их в единый монолит. Через компонент, выступающий в роли основы, передается нагрузка на волокна; если же происходит разрушение некоторых армирующих элементов, то благодаря матрице напряжения перераспределяются. Кроме того, от механических свойств матрицы зависит поведение композиции при сдвиге, сжатии и усталостном разрушении [6, 7].

Особенностью всех композиционных материалов, за исключением эвтектических, является то, что структурные элементы композиций – армирующий компонент и матрицу – выбирают готовыми, а окончательная структура создается искусственно при изготовлении изделия. В структуре волокнистого композиционного материала высокопрочные и высокомодульные волокна с повторяющейся геометрической формой равномерно распределены в пластичной матрице, а их концентрация находится в пределах от 15 до 75% (объемн.). В композиционных материалах с металлической матрицей, упрочненных дисперсными частицами, оптимальным содержанием упрочняющей фазы считается 2–4% (объемн.). Следует отметить, что ультрадисперсные частицы

в указанных материалах напрямую не влияют на прочность, их воздействие выражается косвенно за счет стабилизации структуры, полученной при деформации и термической обработке [6, 7].

В волокнистых и слоистых композиционных материалах сдвиговый механизм распространения трещины, реализуемый в традиционных сплавах, дополняется торможением трещин самими волокнами (или слоями). В этих композициях выбор компонентов обусловлен их оптимальным взаимодействием. Поверхность раздела в волокнистых и слоистых материалах можно рассматривать как самостоятельный элемент структуры. В области, прилегающей к поверхности раздела, протекают процессы растворения, образования и роста новых фаз, перераспределения примесей и т. д. В переходном слое формируется связь между матрицей и волокнами, через которую происходит перераспределение напряжений [6, 7].

В дисперсноупрочненных материалах, предназначенных для работы при повышенных температурах, компоненты выбирают с позиции минимального взаимодействия [6, 7].

При высоких температурах в дисперсноупрочненных материалах особое значение приобретает форма зерна – а именно, соотношение длины и диаметра. В работах [6, 7] предложено рассматривать дисперсноупрочненные материалы в качестве волокнистых композитов – функцию волокон в этом случае будут выполнять зерна, которые упрочняют ультрадисперсными частицами, в связи с чем перераспределение нагрузок и напряжений между волокнами будет осуществляться за счет границ и прилегающих к ним областей. В такой ситуации показатели прочности при повышенной температуре могут быть увеличены благодаря изменению площади границ в сторону увеличения, при этом они должны быть расположены в одном направлении с действующими напряжениями, что может быть достигнуто за счет увеличения соотношения длины зерна к его диаметру, которое носит название *коэффициент неравноосности зерна*. Для таких композиций при деформационно-термической обработке формируется направленная структура с сильно вытянутыми зернами. Установлена линейная зависимость большинства прочностных характеристик этих композиций от коэффициента неравноосности зерна.

Указанный коэффициент зависит от температуры и скорости деформации. Следует отметить, что упрочняющий эффект за счет неравноосности зерна в наибольшей степени проявляется при низкой скорости деформации и высокой температуре, однако коэффициент неравноосности зерна не всегда является структурной характеристикой, контролирующей высокотемпературную прочность. При оценке влияния структурных факторов на высокотемпературные свойства дисперсноупрочненных материалов следует учитывать не только форму и размер зерна, но также и плотность дислокаций, их распределение, размер дисперсных частиц и расстояние между ними, т. е. создание стабильной структуры, формирующейся при деформационно-термической обработке под воздействием тонких упрочняющих частиц, равномерно распределенных в матрице и не растворяющихся в ней.

Образованная в результате деформации и последующего высокотемпературного отжига структурная неоднородность сохраняется в дисперсноупрочненных материалах во всем интервале температур (вплоть до $0,97T_{пл}$) и является типичной структурой для указанных материалов. Хорошее сопротивление ползучести таких материалов при повышенных температурах обусловлено достаточно стабильной субструктурой и дает существенное преимущество по жаропрочности при $(0,8-0,9)T_{пл}$ дисперсноупрочненным материалам по сравнению с традиционными [6, 7].

Матричные металлы и сплавы для высокотемпературных композиционных материалов

К матричным относят компоненты композиционных материалов, которые объединяют армирующие (волоконистые или дисперсные) наполнители в единую гетерогенную систему, представляющую собой различные по химическому и фазовому составу основу (матрицу) и высокомодульный наполнитель [6].

В качестве матрицы для высокотемпературных МКМ служат такие металлы, как никель, железо, кобальт, молибден, вольфрам, ниобий и их сплавы. Следует отметить, что при рабочих температурах $>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в качестве матричных металлов применяются тугоплавкие металлы и сплавы, что объясняется их высокой температурой плавления [6].

Композиционные материалы на основе никеля и железа

Механически упрочненные сплавы на основе никеля первоначально разрабатывались для реактивных двигателей с возможной перспективой использования этих материалов в аэрокосмической отрасли.

Разработанным сплавом с большим рынком сбыта считается сплав марки Inconel MA 754, используемый в горячей секции ракетного двигателя на протяжении 12 лет. Более широкому использованию механически легированных материалов в прочих областях препятствовали: нехватка необходимого оборудования; нежелание потребителя внедрять новые материалы; отсутствие статистических данных по эксплуатационным характеристикам материалов; большая стоимость материалов по сравнению со сплавами, изготавливаемыми по традиционным технологиям. В противовес перечисленным сдерживающим факторам порошковая металлургия позволяет получать материалы с высоким уровнем механических свойств, коррозионностойкости и стойкости к окислению при высоких температурах, которыми не обладают литейные сплавы. Примером служит сплав Inconel MA 754 для лопаток газотурбинных двигателей F110 и F404 фирмы General Electric's без защитного покрытия с рабочей температурой $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сплав Nimonic 75 на основе никеля с 20%-ным содержанием хрома обладает хорошими механическими свойствами и стойкостью к окислению при температурах до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Высокими прочностными характеристиками сплава обусловлено его широкое применение в производстве компонентов промышленных газовых турбин, технологического оборудования для высокотемпературных сред, в атомной энергетике. Тем не менее в сравнении со сплавом Inconel MA 754 его 1000-часовая прочность на разрыв при температуре $1093\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет всего 2 МПа (табл. 1).

Таблица 1

Прочность материалов в течение 1000 ч при различных температурах испытания [8]

Сплав	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	ψ , %	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	ψ , %	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	ψ , %	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	ψ , %
	при температуре испытания, $^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{F}$)							
	871 (1600)		982 (1800)		1093 (2000)		1204 (2200)	
Nimonic 75	7	1,0	3	0,5	2	0,3	—	—
Inconel MA 754	158	22,9	129	18,7	94	13,6	62	9,0
Incoloy MA 956	83	12,0	67	9,7	51	7,4	31	4,5
Inconel MA 617	63	9,2	26	3,8	10	1,5	—	—

Химические составы дисперсноупрочненных сплавов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав композиционных материалов [8]

Сплав	Содержание элемента, % (по массе)							
	Ni	Fe	Cr	Al	Ti	Mo	W	Y ₂ O ₃
Inconel MA 754	Основа	–	20	0,3	0,5	–	–	0,6
Inconel MA 758	Основа	–	30	0,3	0,5	–	–	0,6
Inconel MA 760	Основа	–	20	6,0	–	2,0	3,5	0,95
Incoloy MA 956	–	Основа	20	4,5	0,5	–	–	0,5
Incoloy 957	–	Основа	14	–	1,0	0,3	–	0,25

Из приведенных в работе [8] и табл. 1 данных видно, что наилучшими свойствами в широком диапазоне температур в окислительной среде обладает сплав Inconel MA 754.

Рассмотренные композиционные материалы изготавливают методами порошковой металлургии. Они находят широкое применение и помимо аэрокосмической отрасли, где доля их использования неуклонно продолжает расти. Такие материалы используют в оборудовании для термической обработки: в муфельных печах, в качестве арматуры нагревательных печей; в различных приспособлениях для транспортировки в печах – ролики, балки для перемещения груза, сетчатые подовые основания и др.; катушки электросопротивления, форсунки и др. Примеры изделий, изготавливаемых из МКМ на основе никеля и железа, показаны на рис. 1–3 [8]. Благодаря своей коррозионной стойкости сплав Incoloy MA 956 находит широкое применение в качестве изоляционного материала расплавленного стекла – он более эффективен по сравнению с керамическими материалами. Для указанных целей также может быть эффективным использование дисперсноупрочненных оксидами материалов на основе никеля.



Рис. 1. Шток поршня, изготовленный из сплава Incoloy MA 956, для подачи стекломассы и работающий при температуре 1200 °С [8]

Сплав Incoloy MA 956 обладает более высокой по сравнению со сплавами на никелевой основе температурой плавления, равной 1482 °С, и плотностью на 30% меньше, чем у молибдена, что дает преимущества по массе и стоимости. Он обладает также более низким давлением паров по сравнению с молибденом и не требует нанесения защитного покрытия на внутренние поверхности вакуумной камеры или детали, подвергаемые термической обработке (рис. 2). Сплав также используется для изготовления корзин для термической обработки деталей в печах.

Сплав Incoloy MA 956 успешно использовали для изготовления стабилизатора пламени форсунки (рис. 3), работающего на протяжении 2600 ч при 1230 °С в среде, содержащей примеси серы, фосфора, хлора, ванадия и натрия. Дополнительно испытания продлили до 10600 ч (14,5 мес), после чего испытываемые детали все еще были пригодны к эксплуатации.

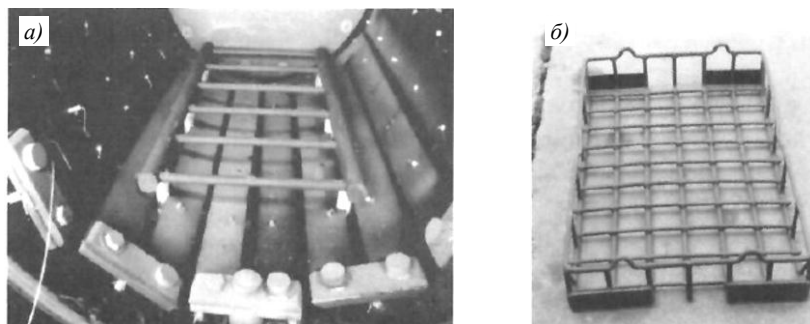


Рис. 2. Подовое основание камеры вакуумной печи и другие детали из сплава Incoloy MA 956 (а) и корзина печи из сплава Incoloy MA 956 (б) [8]

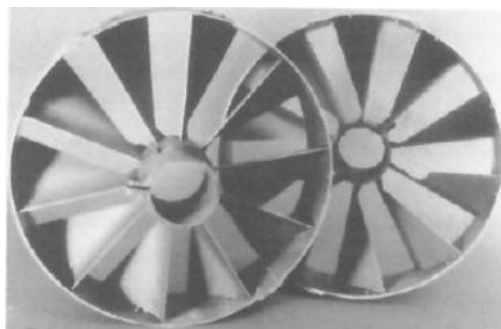


Рис. 3. Стабилизатор пламени форсунки из сплава Incoloy MA 956 [8]

Ферритные сплавы эффективны в качестве оболочек топливных элементов реакторов. Упрочненный оксидами ферритный сплав, такой как Incoloy MA 956, обладает более высоким пределом текучести и используется для трубок оболочек топливных элементов диаметром 6 мм при толщине стенки 0,4 мм [8].

Кроме того, такие материалы используются для деталей теплообменников газоохлаждаемых реакторов. В таких случаях примеси, содержащиеся в гелии, который используется для охлаждения, могут вызвать значительную коррозию в деталях теплообменных систем. Сплав Incoloy MA 956 – эффективный материал для трубок теплообменника в данных реакторах.

Другой областью применения порошковых композиционных материалов является производство деталей ГТД. Для этой цели специально разработан сплав Inconel MA 760, сочетающий относительно высокие показатели коррозионной стойкости с длительной высокотемпературной прочностью, значения которых превышают значения для традиционных суперсплавов. Значения прочности на разрыв образцов из сплава Inconel MA 760 приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Прочностные характеристики сплава Inconel MA 760
в зависимости от температуры и длительности испытания [8]**

Температура испытания, °C (°F)	Предел прочности при растяжении σ_b , МПа (относительное сужение, %), при испытании в течение, ч	
	100	1000
816 (1500)	380 (55)	300 (43)
850 (1562)	320 (46)	240 (35)
982 (1800)	165 (24)	145 (21)
1093 (2000)	115 (17)	105 (15)

Ферритные дисперсноупрочненные оксидами сплавы находят применение в качестве высокотемпературных материалов для камер сгорания авиадвигателей, газовых турбин и деталей горячего тракта дизельных двигателей. Коррозионная стойкость таких материалов объясняется содержанием хрома и алюминия до 20

и 5% (по массе) соответственно. По сравнению с коммерчески доступным сплавом Incoloy MA 956 сплавы PM2000 и PM2010 превосходят его по свойствам (табл. 4) [8].

Таблица 4

Химический состав сплавов PM2000, PM2010 и Incoloy MA 956 [8]

Сплав	Содержание элементов, % (по массе)				
	Fe	Al	Cr	Ti	Y ₂ O ₃
PM2000	Основа	5,5	20	0,5	0,5
PM2010	Основа	5,5	20	0,5	1,0
Incoloy MA956	Основа	4,5	20	0,5	0,5

Рассматриваемые сплавы получают с помощью технологических приемов, указанных в табл. 5.

Таблица 5

Технологические параметры получения металлических композиционных материалов на основе железа [8]

Сплав	Состав сплава	Метод консолидации	Температура прокатки, °C	Вид изделия	Условия рекристаллизации
PM2000E	Порошки элементов + порошок двухкомпонентной шихты + Y ₂ O ₃	Штамповка	800; 600;	Лист толщиной 3 мм	При 1300 °C в течение 1 ч на воздухе
		Горячая экструзия	700	Квадратный пруток 12×12 мм	При 1350 °C в течение 1 ч на воздухе
			700; 750; 950; 1000		При 1350 °C в течение 2 ч на воздухе
PM2000B	Готовая шихта + Y ₂ O ₃	Горячая экструзия	600; 700	Квадратный пруток 12×12 мм	При 1350 °C в течение 1 ч на воздухе
PM2010B			700		

Суперсплавы на основе никеля используются, когда рабочая температура больше рабочей температуры титановых сплавов (≥ 550 °C). Эти сплавы демонстрируют высокую прочность, сопротивление усталостному разрушению и сопротивление ползучести наряду с коррозионной стойкостью, способны сохранять свои свойства в течение длительных периодов времени при более высоких температурах. Около половины от общей массы реактивного двигателя приходится на суперсплавы никеля или никеля/железа [8, 9]. На рис. 4 схематично показано использование различных материалов в конструкции реактивного двигателя. Помимо никелевых суперсплавов, разработаны также суперсплавы на основе никеля, железа и кобальта [9].

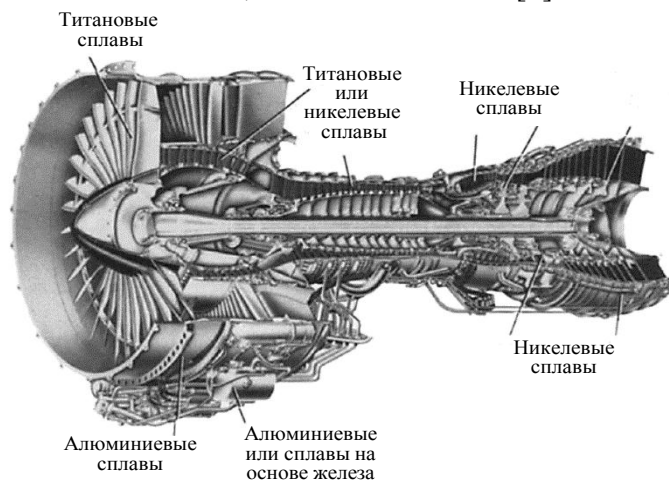


Рис. 4. Характерные материалы, используемые в реактивном двигателе [8]

Суперсплавы на основе никеля имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) γ -матрицу аустенита и их прочность обусловлена сочетанием свойств твердого раствора, отверждением выделений γ - и γ' -фаз, а также с наличием карбидов на границах зерен. Для достижения требуемых свойств этих материалов в матрицу добавляют различные элементы. Наиболее распространенные из них представлены в табл. 6 и показано их влияние.

Таблица 6

Роль легирующих элементов в суперсплавах [8–10]

Легирующий элемент	Формирует твердый раствор	Формирует γ' -фазу	Формирует карбиды	Упрочняет границы зерен	Образует оксидную пленку
Cr	х	—	х	—	х
Al	—	х	—	—	х
Ti	—	х	х	—	—
Co	х	—	—	—	—
Mo	х	—	х	—	—
W	х	—	х	—	—
B	—	—	—	х	—
Zr	—	—	—	х	—
C	—	—	—	х	—
Nb	—	х	х	—	—
Hf	—	—	х	х	—
Ta	—	х	х	х	—

Образующие γ' -фазу элементы благоприятствуют выделению дисперсных частиц, особенно Al и до некоторой степени Ti, который вместе с Ni образует ГЦК-упорядоченную фазу $Ni_3(Al, Ti)$. Эта фаза имеет только 0,1% несоответствия решетки с γ -матрицей, что обеспечивает ей длительную стабильность.

Разработаны никелевые сплавы с другим составом упрочняющих фаз. Например, добавление ниобия к никелю обеспечивает выделения фазы $\gamma-Ni_3Nb$, что является одним из методов упрочнения в никелево-железном сплаве Inconel 718, который в настоящее время является наиболее используемым суперсплавом (рис. 5) [9, 11].

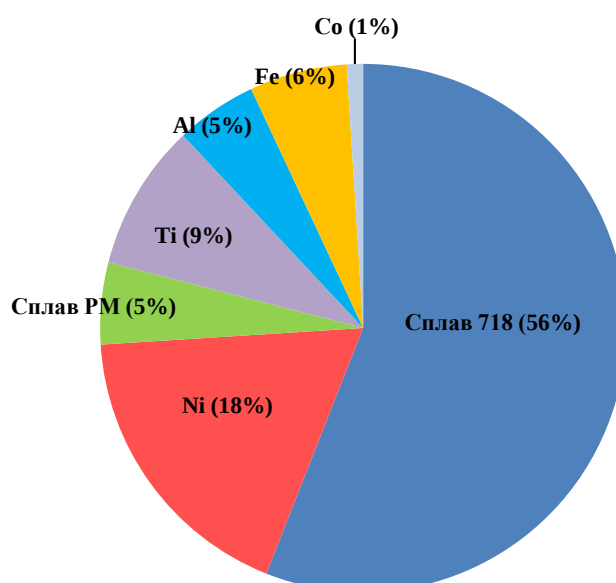


Рис. 5. Материалы, используемые фирмой «Дженерал Электрик» [12]

Статистические данные показывают, что среди материалов авиационного назначения, использованных фирмой «Дженерал электрик» в 2000 г., наиболее часто применялся сплав Inconel 718 [12].

Как упоминалось ранее, сплавы на основе никеля чаще всего являются предпочтительным материалом в более горячих зонах двигателей (несмотря на их относительно высокую плотность), таких как последние ступени компрессора высокого давления (КВД), турбины высокого (ТВД) и низкого давления (ТНД). Для них долговечность при малоцикловой усталости и рост усталостных трещин являются наиболее важными характеристиками [9]. Для лопаток ТВД стойкость к окислению также является важным свойством материала [13].

Для изготовления дисков турбины чаще всего используют материал Inconel 718 [14, 15], который производят методами порошковой металлургии. На рис. 6 представлена типичная микроструктура фазы [9]. Кроме сплава Inconel 718 возможно использование таких сплавов, как LC Astroloy и Rene 95 [14]. Есть несколько причин в пользу выбора порошковой металлургии вместо обычного литья, в том числе: данная технология минимизирует сегрегацию элементов, что делает сплавы более однородными; детали из некоторых сплавов не могут быть получены обычными методами; наряду с другими преимуществами порошковая металлургия позволяет в большей степени изготовить детали определенной формы, уменьшая потребность в механической обработке и сырье.

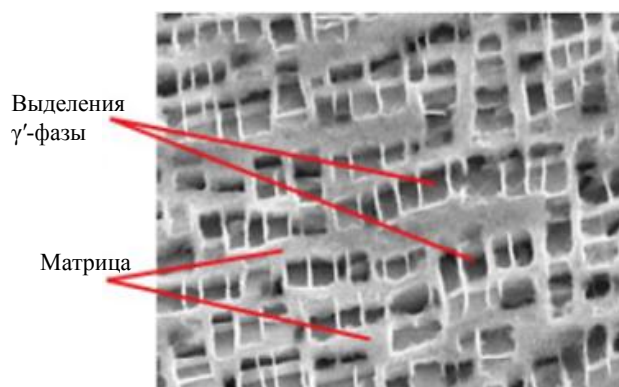


Рис. 6. Матрица γ - и γ' -выделений [15]

Для тех деталей, в которых сопротивление ползучести имеет огромное значение (например, кромки лопасти турбины) применяют монокристаллическое литье с использованием таких сплавов, как CMSX4, DMS4 и TMS196 (последний сплав способен выдерживать температуры до $\sim 1140^\circ\text{C}$ (табл. 7) [14]), устраняя высокоугловые границы зерна и таким образом предотвращая ползучесть, возникающую из-за граничного скольжения зерна [13, 16], а также устраняя необходимость упрочнения границ зерен легирующими элементами в сплаве, что при создании новых поколений монокристаллических суперсплавов с улучшенным сопротивлением ползучести приводит к увеличению их плотности вследствие увеличения содержания тугоплавких элементов и снижения содержания хрома в сплавах новых поколений [17, 18].

Тем не менее исследованы новые монокристаллические суперсплавы с более низкой плотностью ($\sim 8,5 \text{ г/см}^3$) [17]. Поскольку отливать монокристаллы довольно дорого, детали, для которых сопротивление ползучести не так важно (в более холодных частях ТВД и ТНД), достаточно изготавливать из направленно кристаллизованных сплавов (сплавы, отлитые с границами зерен параллельно направлению нагрузки), таких как PWA1422 и DMD4 (табл. 7) [14], так как они стоят дешевле [16]. Лопатки, работающие длительное время при повышенных температурах, часто производили путем дисперсного упрочнения оксидами суперсплавов, таких как Inconel MA 754 [14].

Таблица 7

Материалы на основе никелевых суперсплавов для современных ГТД

Сплав	Состав сплава
LC Astroloy	56,5Ni+15Cr+15Co+5,25Mo+3,5Ti+4,4Al+0,06C+0,03B+0,06Zr
Rene 95	61Ni+14Cr+8Co+3,5Mo+3,5W+3,5Nb+2,5Ti+3,5Al+0,16C+0,01B+0,05Zr
CMSX4	61,7Ni+6,5Cr+9Co+0,6Mo+6W+3Re+6,5Ta+0,1Hf+1Ti+5,6Al
DMS4	67Ni+2,4Cr+4Co+5,5W+6,5Re+9Ta+0,1Hf+0,3Nb+5,2Al
TMS196	59,7Ni+4,6Cr+5,6Co+2,4Mo+5W+6,4Re+5,6Ta+0,1Hf+5,6Al+5Ru
PWA1422	59,2Ni+9Cr+10Co+12W+1,5Hf+1Nb+2Ti+5Al+0,1Zr+0,14C+0,015B
DMD4	66,8Ni+2,4Cr+4Co+5,5W+6,5Re+8Ta+1,2Hf+0,3Nb+5,2Al+0,07C+0,01B
Inconel MA 754	78Ni+20Cr+1Fe+0,05C+0,3Al+0,5Ti+0,6Y ₂ O ₃

Композиционные материалы с интерметаллидным упрочнением

В области авиадвигателестроения наибольший интерес представляют интерметаллиды алюминия совместно с алюминидами титана или никеля, при этом основное внимание уделяется соединениям γ -TiAl и β -NiAl. Эти сплавы имеют довольно низкую плотность по сравнению с обычными суперсплавом, в основном из-за большего содержания алюминия. Высокое содержание алюминия также приводит к хорошей устойчивости к окислению. Упорядоченная структура интерметаллидов обеспечивает им достаточно высокую температуру плавления и они обладают сравнительно хорошим сопротивлением ползучести, однако только в определенных температурных интервалах [14, 19]. Тем не менее интерметаллиды обладают рядом недостатков, включая (но не ограничиваясь ими) высокую чувствительность свойств к составу (необходимость образования интерметаллидной фазы), определенную хрупкость при температурах $<650\text{ }^{\circ}\text{C}$ – для γ -TiAl и $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ – для β -NiAl [19], что в свою очередь приводит к снижению рабочих характеристик материала [19].

Несмотря на то, что соединение β -NiAl на первый взгляд выглядит подходящим материалом для изготовления деталей турбины, подвергающихся воздействию температур $1100\text{--}1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, оно нигде не используется – в основном из-за вышеупомянутых хрупкости и низкой технологичности [19].

**Композиционные материалы
на основе тугоплавких металлов и их сплавов**

Промышленное производство металлических молибдена и вольфрама, а также их применение в электроламповой и электровакуумной технике началось еще в 1909–1910 гг., когда был разработан металлокерамический способ получения компактного молибдена из порошка и освоена технология приготовления из спеченного металла тонких проволок и другой арматуры электрических ламп [20].

Исследования по созданию жаропрочных молибденовых сплавов представляют собой разработку дисперсноупрочненных металлокерамических композиций, которые обладают сравнительно низкой пластичностью и технологичностью, а также литых деформированных и модифицированных сплавов, обладающих одновременно высокими прочностными свойствами и относительно неплохой пластичностью. При создании дисперсноупрочненных композиций методом порошковой металлургии встретились большие трудности из-за выбора подходящих тугоплавких соединений и равномерного распределения их в молибденовой матрице. Дисперсноупрочняющие частицы в молибденовых сплавах при спекании их склонны к растворению, диссоциации и укрупнению при высоких температурах.

По данным работы [20], наиболее устойчивыми дисперсноупрочняющими частицами в молибдене являются оксиды циркония и гафния, а также нитрид алюминия.

Добавки этих частиц активизируют процесс спекания спрессованного молибденового порошка и сильно повышают пределы прочности и текучести сплава, но в не меньшей степени снижают его пластичность и технологичность [21].

В настоящее время молибденовые сплавы применяются для изготовления деталей самолетов, ракет и космических аппаратов, работающих при высоких температурах и напряжениях. Сплавы TZC и TZM используют для изготовления сопел (рис. 7), передних кромок летательных аппаратов, рулей направления, панелей тепловой защиты, сотовых конструкций и различных деталей для крепления [20].

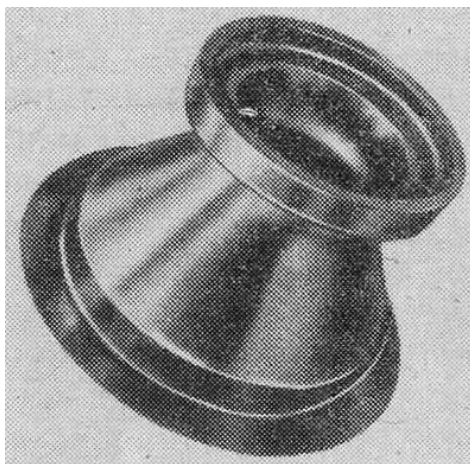


Рис. 7. Реактивное сопло из сплава TZM [20]

Применение композиционных материалов на основе молибдена в качестве инструментальных материалов при горячей обработке сталей и сплавов давлением обусловлено их высокой прочностью и твердостью при повышенных температурах, наряду с хорошими теплофизическими свойствами [20].

Одной из возможных и важных областей применения молибденовых сплавов в последнее время считают использование их в виде тонкой высокопрочной проволоки как армирующего волокна в композиционных материалах. По удельной прочности такая проволока при температуре до 1100 °С превосходит проволоку из других тугоплавких металлов и сплавов [20].

Но особенно важным и перспективным считается применение молибдена в атомной технике. В настоящее время в ряде стран планируется строительство газоохлаждаемых высокотемпературных реакторов с гелиевыми газовыми турбинами. В качестве материала для лопаток гелиевых турбин (рис. 8), работающих при температурах 900–1000 °С, планируется использовать композиционный материал марки TZM, который имеет высокие параметры прочности и сопротивления усталости при повышенных температурах. Поскольку в данной среде не требуется защитных покрытий от окисления, молибден в данном случае находится вне конкуренции с другими материалами [20].

При строительстве энергетических реакторов жаропрочные молибденовые сплавы и композиты с молибденовой матрицей без защитных покрытий рассматриваются как наиболее стойкие оболочки ТВЭЛов в натриевом теплоносителе, поскольку у молибдена относительно низкое сечение захвата нейтронов [20] и высокая радиационная и коррозионная стойкость.

Достаточно перспективно применение сплавов и композитов на основе молибдена в будущих термоядерных реакторах (ТЯР), поскольку эти сплавы, наряду с высокой

прочностью и сопротивлением усталости при высоких температурах, обладают хорошими теплофизическими свойствами, не охрупчиваются при действии водорода и не активируются при облучении. Это обстоятельство очень важно, так как стенка blankets термоядерного реактора должна работать при максимальной температуре ($\sim 1000^\circ\text{C}$) в условиях циклического нагрева, когда на нее воздействуют потоки нейтронов и заряженных частиц [20].

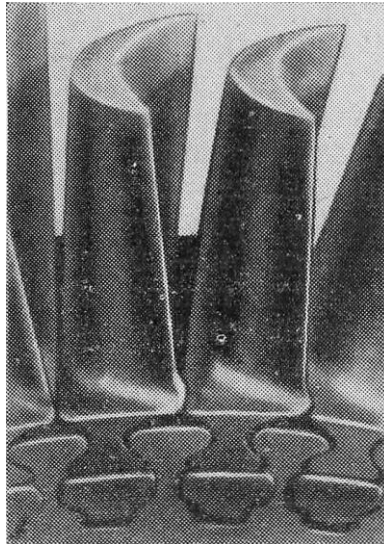


Рис. 8. Турбинные лопатки из сплава TZM после испытания в парах калия при температуре 750°C в течение 3000 ч [20]

В работе [22] исследованы уровень и анизотропия прочностных свойств в продольном и поперечном направлениях в деформированных прутках из композиционных материалов на основе вольфрама, молибдена и ниобия. Установлено, что уровень свойств повышается с увеличением содержания вольфрама в составе материала; анизотропия свойств больше в композициях на основе вольфрама, чем в композициях на основе молибдена. В работе [23] авторами изучены механические свойства крупногабаритных полуфабрикатов (диаметром – до 70 мм, размером штабиков 67×73 мм) из промышленных дисперсноупрочненных материалов на основе Mo, W и Mo–W отечественного производства, а также псевдосплавов систем Mo–Cu, Mo–W–Cu и W–Cu. В работе [24] установлена высокая эффективность упрочнения экструдированного порошкового молибдена диборидом циркония (0,5–2% (по массе)) ZrB_2 , которая реализуется в области температур активной рекристаллизации ($1400\text{--}1600^\circ\text{C}$). Авторы установили, что в порошковых композициях Mo– ZrB_2 в процессе спекания в результате твердорастворных реакций формируется оксидная (ZrO_2) и боридная (Mo_2B) фазы, повышающие прочность молибдена по механизму дисперсионного упрочнения. В работе [25] исследовано влияние добавок нитридов Ti, Zr, Hf и Nb в количестве 2% (по массе) на технологические и механические свойства спеченных композиций вольфрама и молибдена. Выявлены изменения химического и фазового состава композиций прессованных образцов после спекания в проточном водороде. Установлены температурные интервалы эффективного упрочнения композиций на основе молибдена и вольфрама добавками нитридов.

Зарубежные исследователи также уделяют внимание получению композиционных материалов на основе тугоплавких металлов и сплавов. В работе [26] авторы с помощью электроискрового плазменного спекания и последующего отжига получали композиционный материал на основе молибдена, упрочненный частицами TiC.

В результате авторы получили материал с плотностью 97–98% от теоретической. В работе [27] с использованием технологии порошковой металлургии получен и исследован композиционный материал La–TZM. Авторы добавляли La_2O_3 в твердой фазе к порошку композиции на основе молибдена TZM, далее проводили операции спекания, горячей, теплой и холодной прокатки, что позволило увеличить предел прочности и относительное удлинение материала. В работе [28] исследована термическая стабильность и механические свойства дисперсноупрочненного частицами HfC композиционного материала на основе вольфрама. Для компактирования материала авторы использовали методы электроимпульсного плазменного спекания иковки. В результате исследований установлено, что кованный композиционный материал на основе вольфрама обладает лучшей термической стабильностью, теплопроводностью и более высокими показателями механических свойств по сравнению с композицией, полученной электроимпульсным плазменным спеканием.

Авторы работ [29–32] особо выделяют естественный композиционный материал на основе системы Nb–Si как один из перспективных материалов для работы в температурном интервале 1200–1400 °C. Для дополнительного легирования композита системы Nb–Si хорошо себя зарекомендовали титан и гафний, которые способствуют повышению сопротивления окислению и ударной вязкости, а также прочности. Алюминий в *in-situ* композитах системы Nb–Si способствует образованию фазы Лавеса, а хром ее стабилизирует и повышает жаростойкость материала [29]. Для подавления точечной коррозии при средних температурах (800–900 °C) эти материалы легируют небольшим количеством олова и германия. Для получения направленных композитов системы Nb–Si используют вакуумную плавку. В работах [29, 30] рассмотрены основные способы получения дисперсноупрочненных композитов системы Nb–Si и используемое оборудование, особое внимание уделено механическому легированию. Авторы работ [29, 30] делают выводы, что для промышленного применения предпочтительнее использовать аттриторы и вибромельницы, для научно-исследовательской работы – планетарные мельницы. В работе [31] описан положительный опыт получения высокотемпературного композиционного материала на основе ниобия методом механохимического синтеза, определены технологические свойства гранул. В работе [32] авторы исследовали микроструктуру и фазовый состав композита системы Nb–Si–Ti, оценили влияние технологической примеси железа на твердость и плотность образцов, установили оптимальную продолжительность процесса механического легирования.

Различные технологии получения композиционных материалов сформировались в результате попыток оптимизировать их структуру и механические свойства [33]. Существуют твердофазные, жидкофазные или газофазные методы получения МКМ.

К твердофазным методам получения, как правило, относят прессование и спекание, горячее прессование, прокатку и диффузионную сварку [33]. Для получения композитов с металлической матрицей твердофазными методами в основном используют технологии порошковой металлургии. Твердофазный процесс проходит при меньших температурах (обычно температура спекания составляет $(0,7–0,9)T_{\text{пл}}$ матричного металла) по сравнению с жидкофазным, и реакции между составляющими композиции минимизированы. Жидкофазный метод значительно проще в реализации для материалов с невысокой температурой плавления, таких как алюминий. К основным недостаткам жидкофазного метода можно отнести трудности в равномерном распределении упрочняющей фазы и получении однородной матричной структуры [33]. Кроме того, при более высоких температурах, используемых при жидкофазном процессе, могут создаваться условия, благоприятствующие протеканию взаимодействия между матрицей и упрочнителем. Другим недостатком жидкофазного процесса считают ограничение

количества упрочняющей добавки. Несмотря на то, что металл находится в расплавленном состоянии, его начальная вязкость будет повышаться при добавлении к нему упрочнителя, что может вызвать трудности при заполнении сложных форм. Большой проблемой считают различие в плотности матрицы и упрочнителя, что способствует образованию сегрегаций в процессе получения материала. Тем не менее жидкофазные процессы находят достаточно широкое применение в производстве МКМ [33].

Процесс инфильтрации жидким металлом очень хорошо подходит для получения композитов с высоким содержанием упрочняющей фазы – например, когда из прочной фазы необходимо создать каркас. Инфильтрация жидкой фазой является одним из наиболее экономичных и гибких процессов получения МКМ. Зачастую этот процесс используют для композиций из металлов с низкой или средней температурой плавления, таких как алюминий или медь. Для процесса получения композиционных материалов методом инфильтрации или пропитки большое значение имеет смачиваемость твердой фазы жидкой фазой.

Методом направленной кристаллизации из жидкого расплава получают эвтектические композиционные материалы. В этом случае структура материала создается естественным путем в процессе кристаллизации расплава эвтектического состава, а не за счет искусственного введения второй фазы. Отличительной особенностью этого метода является то, что материал формируется за одну операцию [33].

В случае, когда недопустимо взаимодействие армирующего материала и матрицы, применяют газофазные методы получения композиций. Газофазные методы получения композиционных материалов делятся на газотермическое распыление и осаждение металла из газовой фазы. В процессе напыления или осаждения на поверхности материала формируется тонкий слой. Указанные методы в основном предназначены для нанесения покрытий [34].

Технологии, основанные на порошковой металлургии (технология прямого лазерного спекания, порошковое литьевое формование, электроискровое плазменное спекание и др.), рассматриваются для производства деталей с размерами, близкими к заданным; и со специально заданной микроструктурой. Некоторые из этих технологических схем исследовались на европейском уровне в проекте HYSOP [35] с разработкой эффективных систем покрытий на основе многослойных ЕВС-покрытий (Environmental Barrier Coatings). Кроме описанных ранее способов консолидации распространение получают порошковое литьевое формование и прямое лазерное спекание. Порошковое литьевое формование (PIM), также называемое литьем под давлением металла (MIM), является адаптированным процессом, сочетающим процессы порошковой металлургии и пластмассового литья под давлением для производства металлов, керамических и тугоплавких металлических изделий [35]. Для металлургии коммерческий интерес представляет производство больших количеств деталей сложной формы при относительно низкой стоимости. Детали по технологии PIM обычно могут изготавливаться с высокой точностью из различных материалов. После операции формования связующее удаляют растворителем и/или термически перед спеканием порошковой детали. Для достижения достаточной текучести исходного сырья необходимо использовать мелкодисперсные порошки, обычно размером <5 мкм. Предпочтительны порошки сферической, а не осколочной формы. Многие производители оборудования для PIM разрабатывают свое собственное сырье, патентуя состав как интеллектуальную собственность. Технология PIM использовалась для изготовления газотурбинных лопаток в проекте HYSOP [36], целью которого является разработка решений для производства легких высокотемпературных компонентов турбины из композиционных материалов систем Nb–Nb₅Si₃ и Si₃N₄–MoSi₂ с плотностью $<(6,5–7,0)$ и $<5,6$ г/см³ соответственно, а также разработка

новых систем покрытий для них (защита от окисления, водяного пара и технологии CMAS для измерения общей и локальной коррозии). В ходе проекта HYSOP лопатки и лопасти турбины изготавливали из распыленного газом порошка силицида ниобия (Nb–4Si–45Ti–6Al–5Cr–Hf) с помощью HIP-капсулы, изготовленной селективным лазерным сплавлением металлического порошка (SLM) [37].

В последнее время неуклонно продолжает расти интерес исследователей к технологиям послойного синтеза изделий из различных материалов. В работе [37] методом SLM получали образцы сплава системы (% атомн.) Nb–18Si–24Ti–2Cr–2Al–2Hf. Результаты исследований показали, что при использовании аддитивной технологии SLM может быть достигнута ультратонкая микроструктура образцов. После окисления при 1250 °C в течение 50 ч прирост массы образцов сплава на основе системы Nb–Si, полученных SLM и вакуумной индукционной плавкой (VIM), составил 96,48 и 198,91 мг/см² соответственно. По сравнению со сплавом VIM, сплав SLM показал более низкую кинетическую скорость окисления, формирование более компактного оксидного слоя без сколов, состоящего из оксидов TiO₂ и CrNbO₄ с подслоем SiO₂. Улучшение стойкости к окислению объясняют микроструктурными особенностями образцов. Многокомпонентный композиционный материал системы Nb–Si с однородной структурой (Nb–22Si–26Ti–2Al–6Cr–3Hf) успешно получен прямым лазерным спеканием (DLF). Технология DLF считается технологией быстрого прототипирования, позволяющей формировать слоистую сетчатую структуру деталей со сложной геометрической формой [38].

Заключения

1. Для работы при температурах до 1400 °C хорошо зарекомендовали себя МКМ на основе никеля и железа. Если рабочие температуры составляют 1600 °C и более, то в этих условиях хорошо зарекомендовали себя композиты с матрицей из тугоплавких металлов и сплавов.

2. Композиты на основе никеля и железа сохраняют свою работоспособность в окислительных средах. Композиты на основе тугоплавких металлов работоспособны в восстановительной среде, а в окислительной – требуют дополнительной защиты.

3. Карбиды, бориды, нитриды Hf, Ti, Zr и Nb в отличие от оксидов Hf, Ti, Zr и Y термически нестабильны в порошкообразном состоянии. В результате чего в композитах с матрицей из тугоплавких металлов реализуется оксидное упрочнение. Поэтому предпочтение карбидам, нитридам и боридам следует отдавать в случае необходимости рафинирования матрицы.

4. В случае реализации дисперсного упрочнения оксидами (Al₂O₃, Y₂O₃, Zr₂O₃) в композитах на основе вольфрама и молибдена предпочтение следует отдавать оксидам иттрия и циркония.

5. Количество исследований в области получения композиционных материалов методами аддитивных технологий весьма ограничено, однако это направление представляется весьма перспективным.

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. Kablov E.N., Svetlov I.L., Neiman A.V., Min P.G., Karachevtsev F.N., Karpov M.I. High-temperature composites based on the Nb–Si system reinforced with niobium silicides // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Vol. 8. No. 4. P. 609–617.

3. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
5. Портной К.И., Бабич Б.Н. Успехи современного металловедения. М.: Металлургия, 1974. 200 с.
6. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 506 с.
7. Портной К.И., Салибеков С.Е., Светлов И.Л., Чубаров В.М. Структура и свойства композиционных материалов. М.: Машиностроение, 1979. 255 с.
8. Structural applications of mechanical alloying // *Proceedings of an ASM International Conference*. 1990. 320 p.
9. Campbell F.C. *Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*. Amsterdam: Elsevier, 2006. 616 p. DOI: 10.1016/B978-1-85617-495-4.X5000-8.
10. Shallman R.E., Bishop R.J. *Modern Alloy Developments* // *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering*. 6th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. P. 305–308. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750645645500094> (дата обращения: 12.05.2020).
11. Svensson D.O. High Entropy Alloys: Breakthrough Materials for Aero Engine Applications?: diploma work. Gothenburg: Chalmers University of Technology, 2014. 70 p.
12. Schafrik R.E., Ward D.D., Groh J.R. Application of alloy 718 in GE aircraft engines: past, present and next five years // *Proceedings of the International Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*. 2001. URL http://www.tms.org/superalloys/10.7449/2001/superalloys_2001_1_11.pdf (дата обращения: 12.05.2020).
13. Williams J.C., Starke Jr. E.A. Progress in structural materials for aerospace systems // *Acta Materialia*. 2003. Vol. 51 (19). P. 5775–5799. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645403005020> (дата обращения: 12.05.2020).
14. Mukhtinalapati N.R. Materials for gas turbines – an overview // *Advances in Gas Turbine Technology*. URL: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/22905.pdf> (дата обращения: 12.05.2020).
15. Group R.W. Turbine blade metallurgy. 2014. URL: <http://www.rwgroup.com/index/turbine-blade-metallurgy> (дата обращения: 12.05.2020).
16. Pollock T.M., Tin S. Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties // *Journal of propulsion and power*. 2006. Vol. 22 (2). P. 361–374. URL: <http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/1.18239> (дата обращения: 12.05.2020).
17. MacKay R., Gabb T., Smialek J., Nathal M. A new approach of designing superalloys for low density // *Journal of The Minerals*. 2010. Vol. 62 (1). P. 48–54. DOI: 10.1007/s11837-010-0011-0.
18. Caron P., Khan T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications // *Aerospace Science and Technology*. 1999. Vol. 3 (8). P. 513–523.
19. Lasalmonie A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines? // *Intermetallics*. 2006. Vol. 14 (10–11). P. 1123–1129. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979506000835> (дата обращения: 12.05.2020).
20. Емельянов В.С., Евстюхин А.И., Шулепов В.И. и др. Молибден в ядерной энергетике. М.: Атомиздат, 1977. 160 с.
21. Батиенков Р.В., Ефимочкин И.Ю., Колышев С.Г., Худнев А.А. Влияние термической обработки на структуру и механические свойства сплава системы Mo–Ti–Zr–C, полученного электроимпульсным плазменным спеканием // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2020. №4–5 (88). Ст. 01. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-3-12.
22. Ершова И.О. Физико-механические свойства промышленных тугоплавких сплавов // *Цветные металлы*. 1997. №7. С. 49–54.

23. Ершова И.О., Манегин Ю.В. Порошковые тугоплавкие материалы для высокотемпературной техники // Цветные металлы. 1998. №3. С. 36–39.
24. Ершова И.О., Федотенкова О.Б. Влияние режимов экструзии и отжига на механические свойства порошковых сплавов системы Mo–Zr–B // Материаловедение и термическая обработка металлов. 2000. №7. С. 13–19.
25. Ершова И.О. Влияние нитридов тугоплавких металлов на свойства спеченного вольфрама и молибдена // Материаловедение и термическая обработка металлов. 2003. №2. С. 26–30.
26. Ohser-Wiedemann R., Weck Ch., Martin U. et al. Spark plasma sintering of TiC partical-reinforced molybdenum composites // International Journal Refractory Metals and Hard Materials. 2012. Vol. 32. P. 1–6.
27. Hu P., Wang K., He H. et al. Preparation and properties of La–TZM alloy plates // Applied Mechanics and Materials. 2013. Vol. 320. P. 350–353.
28. Wang Y.K., Miao S., Xie Z.M. et al. Thermal stability and mechanical properties of HfC dispersion strengthened W alloys as plasma-facing components in fusion devices // Journal of Nuclear Materials. 2017. Vol. 492. P. 260–268.
29. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №5. С. 13–26.
30. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №6. С. 10–22.
31. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Севостьянов Н.В. Композиционные материалы на основе тугоплавких металлов // Конструкции из композиционных материалов. 2016. №4. С. 16–22.
32. Ефимочкин И.Ю., Щетанов Б.В., Паэгле С.В., Дворецков Р.М. Исследование особенностей механического легирования при синтезе *in-situ* композитов на основе тугоплавких металлов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №4 (64). Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-38-50.
33. Balasubramanian M. Composite materials and processing. LLC CRC Press, 2014. 648 p.
34. Ковтунов А.И., Мямин С.В., Семистенова Т.В. Слоистые композиционные материалы: электрон. учеб. пособие. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2017. 1 эл. опт. диск.
35. Seemüller H.C.M. Evaluation of Powder Metallurgical Processing Routes for Multi-Component Niobium Silicide-Based High-Temperature Alloys // Materials Science. 2016. DOI: 10.5445/IR/1000054464.
36. Goulon J.-M. Hybrid Silicide-Based Lightweight Components for Turbine and Energy Applications: Final Report Summary. URL: <https://cordis.europa.eu/project/id/266214> (дата обращения: 20.10.2019).
37. Yueling Guo, Lina Jia, Bin Kong et al. Improvement in the oxidation resistance of Nb–Si based alloy by selective laser melting // Corrosion Science. 2017. Vol. 127. P. 1–10.
38. Dicks R., Wang F., Wu X. The manufacture of a niobium/niobium-silicide-based alloy using direct laser fabrication // Journal of Materials Processing Technology. 2009. Vol. 209. P. 1752–1757. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2008.04.042.

УДК 665.939.5

А.И. Старков¹, К.Е. Куцевич¹, Т.Ю. Тюменева¹

**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА КЛЕЕВОГО
НА ОСНОВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО УГЛЕРОДНОГО
ЖГУТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ МАРКИ UMT49S-12K-EP
И КЛЕЕВОГО СВЯЗУЮЩЕГО МАРКИ VSK-14-3**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-62-71

Представлены результаты испытаний основных физико-механических свойств полимерного композиционного материала (ПКМ) клеевого на основе клеевого связующего марки VSK-14-3 с теплостойкостью 150 °С и отечественного альтернативного однонаправленного высокопрочного жгутового углеродного наполнителя, предназначенного для изготовления деталей конструкционного назначения (в том числе сотовых конструкций) за один технологический цикл формования обшивки и склеивания с сотовым наполнителем, работающих в интервале температур от -60 до +150 °С, с целью развития отечественного рынка ПКМ для поддержания глобальной конкурентоспособности, а также независимости от западных производителей. В статье содержатся сведения об особенностях технологического процесса изготовления элементов конструкций из полимерных композиционных материалов на основе клеевых связующих.

Ключевые слова: клеевое связующее, углеродный жгутовой наполнитель, клеевые препреги, углепластик, полимерные композиционные материалы, прочностные характеристики, автоматизированная выкладка, метод автоматизированной выкладки лент (препрегов).

A.I. Starkov¹, K.E. Kutsevich¹, T.Yu. Tyumeneva¹

**DEVELOPMENT OF ADHESIVE COMPOSITE MATERIAL
BASED ON UMT49S-12K-EP ALTERNATIVE CARBON
FILLER AND VSK-14-3 ADHESIVE BINDER**

This article presents the results of the tests of basic physical and mechanical properties of adhesive polymer composite material (PCM) based on VSK-14-3 adhesive binder with heat resistance of 150 °C and a domestic alternative unidirectional high-strength carbon filler used for production of structural parts (including honeycomb structures) in one technological cycle of sheathing molding and gluing with honeycomb layer, designed for operation in the temperature range from minus 60 to plus 150 °C, with the aim of developing the domestic PCM market to maintain global competitiveness as well as increasing independence from western producers. The article contains information about the features of the technological production process of structural elements from polymer composite materials based on adhesive binders.

Keywords: adhesive binder, carbon filler, adhesive prepregs, carbon fiber, polymer composite materials, strength characteristics, automated lay-out, method of automated tare laying (prepregs).

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

Авиация и авиастроение представляют собой высокоразвитый раздел в экономике государства, который вносит значительный вклад в увеличение валового внутреннего продукта (ВВП), используя при этом в своей деятельности наукоемкие технологии и продукцию – в частности, высокоэффективные материалы и передовые производственные технологии их получения.

Главными целевыми ориентирами стратегии развития ОАО «Объединенная авиастроительная корпорация» (ОАО «ОАК») являются разработка и производство самолетов, а также достижение и удержание долгосрочной конкурентоспособности авиастроительного комплекса России на глобальном рынке авиационной техники. Для достижения целевых ориентиров в области военной авиации главная задача для ОАО «ОАК» – сделать возможным создание и серийное производство воздушных судов исключительно на основе внутренних производственных мощностей изготовления продукции путем использования отечественных разработок. При этом важно создавать материалы, учитывая использование компонентов внутрирыночного производства и сохраняя при этом независимость от западных производителей [1–3].

Одной из важнейших целей в стратегическом направлении развития материалов для различных отраслей промышленности и технологий их переработки на долгосрочный период (до 2030 г.) является обеспечение мирового уровня и глобальной конкурентоспособности российских материалов и технологий [4].

В перспективных направлениях по развитию науки и техники в XXI в. важную роль играет отрасль полимерных композиционных материалов (ПКМ). При этом вектор развития ПКМ на мировом рынке направлен на исследование армирующих компонентов, связующих для ПКМ и технологий их переработки, что в первую очередь влияет на развитие и производство высокотехнологичной, наукоемкой продукции со значительной частью инновационной составляющей [5]. Тенденция по увеличению применения в современном самолетостроении полимерных композиционных материалов взамен традиционных металлов и сплавов обусловлена уникальными свойствами ПКМ: высокими упруго-прочностными характеристиками в сочетании с низкой плотностью, неподверженностью коррозии, широкими возможностями переработки, высокими диэлектрическими свойствами. При этом за счет использования ПКМ в авиастроении существенно снижается весовая нагрузка конструкции планера, увеличиваются ее живучесть и ресурс, снижаются затраты на производство и эксплуатацию воздушных судов [6, 7].

Производство ПКМ нового поколения – одно из самых быстро развивающихся в мире направлений, имеющее существенное значение при интенсификации ВВП в каждом регионе мира. Если в конструкции современных самолетов различных модификаций, разработанных ранее, объемы применения ПКМ составляли не более 11%, то в настоящее время при проектировании изделий новой техники (рис. 1) предусматривается более широкое использование этих материалов – до 25–50%. В частности, в конструкциях планеров Airbus A350 XWB и Boeing 787 объем применения ПКМ составляет >50% [8, 9].

Наиболее широкий потенциальный рынок среди ПКМ имеют углепластики, при производстве которых в качестве армирующих наполнителей используют углеродные волокнистые материалы различных текстильных форм, а также высокопрочные углеродные жгуты [10].

В последнее время при разработке полимерных композиционных материалов нашли большое применение клеевые препреги, в которых пропитку тканевого наполнителя (стеклоткань, углеродная ткань) осуществляют расплавом эпоксидного клеевого связующего по безрастворной технологии [11].



Рис. 1. Конструкция современного самолета

ФГУП «ВИАМ» обладает широкой номенклатурой разработанных конструкционных композиционных материалов клеевых (КМК), которые находятся в строгой зависимости от используемых компонентов, входящих в их состав, и отличаются значительным спектром свойств.

Применение КМК, разработанных во ФГУП «ВИАМ», позволило оптимизировать технологию сборки клеевых высоконагруженных сотовых и слоистых конструкций из неметаллических материалов, которая была доступна только с использованием метода раздельного формования. Так, за счет использования препрегов с увеличенным содержанием клеевого связующего стало возможным производить формование обшивки с одновременным приклеиванием ее к сотовому наполнителю. При этом, помимо снижения трудоемкости в паре и увеличения производительности, такая технология существенным образом повысила ресурс, живучесть и герметичность клеевых конструкций, а также увеличила весовую эффективность [12, 13].

Во ФГУП «ВИАМ» разработан и успешно внедрен в производство клеевой препрег марки КМКУ-3м.150.P14535 с прочностью при растяжении не менее 1400 МПа на основе однонаправленной углеродной ленты артикула 14535 полотняного плетения фирмы Porcher Industries (Франция) и безрастворного клеевого связующего марки ВСК-14-3, который нашел применение при производстве сложных, крупногабаритных деталей наружных обшивок панелей крыла и средней части фюзеляжа, а также деталей горизонтального оперения летательных аппаратов российской компании ПАО «Компания «Сухой» [14].

В связи с недоступностью поставок углеродных волокон марки HTS45 E23 12K фирмы Toho Tenax (Токио, Япония) на территорию Российской Федерации, которые используются в качестве основы при производстве углеродной ленты артикула 14535 фирмы Porcher Industries, возникла необходимость их замены на альтернативные волокна, с учетом сырьевой и ресурсной возможности внутреннего рынка, имеющие аналогичные свойства.

В целях осуществления независимости по использованию углеродных армирующих наполнителей ряда зарубежных фирм составлено техническое задание (ТЗ) по разработке технологии изготовления препрегов на основе альтернативных углеродных наполнителей и связующих российского производства.

В данной статье представлены результаты основных физико-механических характеристик разработанного ПКМ по реализации ТЗ в условиях опытно-промышленного производства ФГУП «ВИАМ». Показаны результаты лабораторных климатических испытаний в сопоставлении с разработанным ранее углепластиком марки ВКУ-30К.P14535. Рассмотрена возможность применения разработанного ПКМ при изготовлении деталей методом автоматизированной выкладки лент (препрегов) – Automated Tape Laying (ATL).

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Применение современных пропиточных линий при производстве ПКМ позволяет обеспечивать содержание связующего в препрегах в пределах $\pm 3\%$, что реализуется точностью технологических узлов оборудования, приводящей к снижению разброса по его содержанию [15].

На производственных мощностях ФГУП «ВИАМ» (установка Coatema BL-2800 – рис. 2) проведена отработка технологических режимов изготовления клеевых препрегов марки КМКУ-3м.150.UMT49 с различным содержанием связующего марки ВСК-14-3: $(39\pm 2)\%$ – для монолитных конструкций, $(63\pm 2)\%$ – для сотовых конструкций, с целью обеспечения содержания связующего в препреге, отличающегося не более чем на $\pm 2\%$ от номинальной величины, и получения препрегов надлежащего качества (без видимых дефектов – перетяжки, раздвижки волокон).



Рис. 2. Установка по изготовлению калиброванных прецизионных препрегов Coatema BL-2800 (Германия)

В данной статье использованы следующие нормативные документы: ГОСТ 25.601–80, ГОСТ 25.602–80, ГОСТ 25.604–82, ГОСТ 15139–69, ГОСТ 9.707–81, РД 50-675–88 [16–21].

Лабораторные тепловлажностные испытания образцов проводили по ГОСТ 9.707–81 путем экспозиции в автоматических климатических камерах фирмы Climats (Москва, Россия) при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности $\varphi=85\%$.

Результаты и обсуждение

По результатам предварительных испытаний подготовлены и оформлены изменения к ряду нормативных документов на разрабатываемый материал. Оформлено изменение №4 к техническим условиям на клеевой препрег ТУ1-595-14-1304–2012 «Препреги клеевые марок КМКУ-3м.150.P14535 и КМКУ-3м.150.UMT49».

Основные требования ТЗ к клеевому препрегу марки КМКУ-3м.150.UMT49 (ТУ1-595-14-1304–2012) и образцам из углепластика марки ВКУ-30К.UMT49 на его основе представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Основные свойства для клеевого препрега марки КМКУ-3м.150.UMT49
и для образцов из углепластика марки ВКУ-30К.UMT49**

Свойства	Значения свойств по требованиям ТЗ для материала	
	КМКУ-3м.150.UMT49.45	КМКУ-3м.150.UMT49.65
Содержание клеевого связующего в препреге, %	39±2	63±2
Прочность при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава Д16-АТ или Д19-АТ при температуре (20±2) °С, МПа (не менее)	–	20,0
Прочность при равномерном отрыве обшивки от сот из фольги АМг2Н (ячейка 2,5 мм) при температуре (20±2) °С, МПа (не менее)	–	3,9
Прочность углепластика при растяжении при температуре (20±2) °С, МПа (не менее)	1500	–
Прочность углепластика при сжатии при температуре (20±2) °С, МПа (не менее)	1050	–
Толщина монослоя, мм	0,14±0,1	

В рамках реализации ТЗ во ФГУП «ВИАМ» проведена работа по общей квалификации (паспортизации) углепластика конструкционного назначения марки ВКУ-30К.UMT49, получаемого методом ручной или механизированной выкладки безуточного препрега с последующим формованием в автоклаве, из препрегов на основе отечественного высокопрочного углеродного жгутового наполнителя марки UMT49S-12K фирмы UMATEX и клеевого связующего марки ВСК-14-3 с определением комплекса свойств. Основные механические характеристики для образцов из данного углепластика, полученные по результатам проведенной паспортизации, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Основные механические свойства (средние значения) для образцов из углепластика марки ВКУ-30К.UMT49 при различных температурах испытаний

Свойства	Схема армирования	Значения свойств при температуре испытания, °С	
		+20	+150
Прочность при растяжении, МПа (ГОСТ 25.601–80)	[0] ₈	1780	1730
	[90] ₁₆	53	34
	[0/-45/90/+45] _{4s}	635	600
Модуль упругости при растяжении, ГПа (ГОСТ 25.601–80)	[0] ₈	127	133
Прочность при сжатии, МПа (ГОСТ 25.602–80)	[0] ₈	1225	895
	[90] ₁₆	275	200
	[0/-45/90/+45] _{4s}	500	470
Модуль упругости при сжатии, ГПа (ГОСТ 25.602–80)	[0] ₈	105	102
Прочность при изгибе, МПа (ГОСТ 25.604–82)	[0] ₈	2215	1625
	[90] ₁₆	100	60
	[0/-45/90/+45] _{4s}	920	770
Модуль упругости при изгибе, ГПа (ГОСТ 25.604–82)	[0] ₈	132	125
Прочность при межслойном сдвиге, МПа (РД 50-675–88)	[0] ₄₄	102	67

При анализе физико-механических свойств для образцов из углепластика марки ВКУ-30К.UMT49 со схемами армирования $[0]_n$, $[90]_n$, $[0/-45/90/+45]_n$ выявлено, что сохранение значений прочности при температуре испытаний 150 °С составило:

- при растяжении – от 64 до 94%;
- при сжатии – от 73 до 94%;
- при статическом изгибе – от 60 до 84%;
- при межслойном сдвиге – 66%,

относительно значений при температуре 20 °С.

Проведено сравнение полученных свойств для углепластика марки ВКУ-30К.UMT49 со свойствами для серийно применяемого углепластика марки ВКУ-30К.P14535 на основе однонаправленной углеродной ленты артикула 14535 фирмы Porcher и безрастворного клеевого связующего марки ВСК-14-3 (табл. 3).

Таблица 3

Основные свойства (средние значения) для углепластика марки ВКУ-30К.UMT49 в сравнении с углепластиком марки ВКУ-30К.P14535 со схемой армирования $[0]_8$ при температуре испытания 20 °С

Свойства	Значения свойств для углепластика марки	
	ВКУ-30К.UMT49	ВКУ-30К.P14535*
Прочность при растяжении, МПа (ГОСТ 25.601–80)	1780	1700
Модуль упругости при растяжении, ГПа (ГОСТ 25.601–80)	127	121
Прочность при сжатии, МПа (ГОСТ 25.602–80)	1225	1130
Плотность, г/см ³ (ГОСТ 15139–73)	1,56	1,57
Прочность при изгибе, МПа (ГОСТ 25.604–82)	2215	2240
Прочность при межслойном сдвиге, МПа (РД 50-675–88)	102	105
Толщина монослоя, мм	0,13–0,14	0,14
Максимальная рабочая температура, °С	150	150
* Дополнение №8 на материал марки ВКУ-30К.P14535 к паспорту №1689 на композиционный материал клеевой марки КМКУ-2м.120.Э0,1		

Установлено, что разработанный углепластик марки ВКУ-30К.UMT49 по своим свойствам удовлетворяет требованиям ТЗ (прочность при растяжении при температуре 20 °С – не менее 1500 МПа; прочность при сжатии – не менее 1050 МПа; толщина монослоя $(0,14 \pm 0,01)$ мм; максимальная рабочая температура 150 °С) и находится на уровне свойств для углепластика марки ВКУ-30К.P14535. При этом по показателю прочности при сжатии углепластик марки ВКУ-30К.UMT49 на 8% превосходит углепластик марки ВКУ-30К.P14535.

При создании ПКМ применительно к изделиям авиационной техники важно учитывать, что эксплуатация такой техники проходит в различных климатических условиях. Так, наибольшее влияние на величину срока службы изделий из ПКМ оказывают процессы старения под воздействием многочисленных факторов окружающей среды. На физико-механические характеристики ПКМ негативно влияет влага, при этом с увеличением влагосодержания возможно существенное уменьшение прочностных характеристик материалов, а в контакте с металлом еще и образование коррозии [22, 23].

Таким образом, при проведении квалификации ПКМ важной задачей является изучение изменения физико-механических свойств в процессе влагонасыщения путем экспозиции образцов в специальных термовлажностных камерах при определенных условиях экспонирования.

Проведено сравнение полученных свойств для углепластика марки ВКУ-30К.УМТ49 со свойствами для углепластика марки ВКУ-30К.Р14535 при одинаковых условиях экспонирования в термовлажностной камере (табл. 4).

Таблица 4

Основные свойства (средние значения) для углепластика марки ВКУ-30К.УМТ49 в сравнении с углепластиком марки ВКУ-30К.Р14535 со схемами армирования $[0/-45/90/+45]_{4s}$ после тепловлажностного (ускоренного) старения ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi=85\%$) в течение 1 мес

Свойства	Температура испытания, $^{\circ}\text{C}$	Значения свойств для углепластика марки			
		ВКУ-30К.УМТ49		ВКУ-30К.Р14535*	
		в исходном состоянии	после экспозиции в течение 1 мес	в исходном состоянии	после экспозиции в течение 1 мес
Прочность при сжатии, МПа (ГОСТ 25.602–80)	20	500	530	625	555
	150	470	420	525	460
Прочность при изгибе, МПа (ГОСТ 25.604–82)	20	920	915	985	870
	150	770	540	860	540
* Дополнение №8 на материал марки ВКУ-30К.Р14535 к паспорту №1689 на композиционный материал клеевой КМКУ-2м.120.Э0,1.					

При анализе физико-механических свойств для образцов из углепластиков марок ВКУ-30К.УМТ49 и ВКУ-30К.Р14535 со схемой армирования $[0/-45/90/+45]_n$ на сжатие выявлено, что сохранение значений прочности образцов из углепластика марки ВКУ-30К.УМТ49 при температуре испытания $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составило 106%, при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигло 91%. В свою очередь у образцов из углепластика марки ВКУ-30К.Р14535 при аналогичных условиях данный показатель составил 88% при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 88% – при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ относительно исходных значений.

Вместе с тем при изучении прочностных свойств для образцов из углепластиков марок ВКУ-30К.УМТ49 и ВКУ-30К.Р14535 со схемой армирования $[0/-45/90/+45]_n$ на изгиб выявлено, что сохранение значений прочности для образцов из углепластика марки ВКУ-30К.УМТ49 при температуре испытания $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составило 100%, при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигло 75%. В свою очередь у образцов из углепластика марки ВКУ-30К.Р14535 при аналогичных условиях данный показатель составил 88% при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 63% – при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ относительно исходных значений.

В соответствии с вышеизложенным для углепластика марки ВКУ-30К.УМТ49 после тепловлажностного (ускоренного) старения ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi=85\%$) в течение 1 мес, по сравнению с углепластиком марки ВКУ-30К.Р14535, характерно более высокое сохранение прочностных свойств. Таким образом, углепластик марки ВКУ-30К.УМТ49, по сравнению с углепластиком марки ВКУ-30К.Р14535, является более влагостойким.

Исследования коррозионной агрессивности также показали, что углепластик марки ВКУ-30К.УМТ49 может применяться в контакте с нержавеющей сталью и титановыми сплавами. Конструкционные стали с гальваническими покрытиями, алюминиевые сплавы с анодно-оксидными покрытиями в контакте с углепластиком марки ВКУ-30К.УМТ49 должны быть защищены системами лакокрасочных покрытий и герметиками, при этом сам углепластик должен быть окрашен системой лакокрасочных покрытий.

Исходя из результатов исследований, на углепластик марки ВКУ-30К.УМТ49 разработано дополнение №11 к паспорту №1689 на композиционный материал клеевой марки КМКУ-2м.120.Э0,1.

Отдельно следует отметить возможность применения клеевого препрега марки КМКУ-3м.150.UMT49 при изготовлении крупногабаритных и ответственных деталей методом ATL. Использование безуточного жгутового наполнителя позволило изготавливать препрег в виде лент шириной 150 мм.

Для поддержания конкурентоспособности с такими крупнейшими производителями авиационной техники, как Boeing и Airbus, отраслевые предприятия авиационной промышленности все чаще применяют при изготовлении крупногабаритных и ответственных деталей из ПКМ методы автоматизированной выкладки лент (Automated Tape Laying – ATL) и автоматизированной выкладки волокон (Automated Fiber Placement – AFP). Использование данных методов позволяет предприятиям существенно увеличить скорость и точность выкладки препрегов [24, 25]. При этом необходимо отметить, что в настоящее время в деталях силовых конструкций планера, конструкций механизации крыла и элементов хвостового оперения изделий авиационной техники используются углепластики на основе препрегов фирм Hexcel и Cytac (США) [26].

Немаловажным показателем препрега является его жизнеспособность, т. е. промежуток времени, при котором материал сохраняет заданные технологические и физико-механические свойства при определенных условиях хранения [27]. Так, для подтверждения жизнеспособности разработанного клеевого препрега марки КМКУ-3м.150.UMT49 проведены повторные испытания на определение прочностных характеристик после хранения материала в течение трех месяцев при температуре от 8 до 25 °С, которые показали сохранение свойств в пределах 97%. Однако следует отметить, что жизнеспособность зарубежных аналогов, применимых к ATL-технологии при тех же условиях хранения, составляет не более 1 мес [28].

Заключения

Разработана технология изготовления на установке Coatema BL-2800 клеевых препрегов марки КМКУ-3м.150.UMT49 на основе отечественного углеродного жгутового наполнителя марки UMT49S-12K-EP с различным содержанием связующего марки ВСК-14-3: $(39\pm 2)\%$ – для монолитных конструкций, $(63\pm 2)\%$ – для сотовых конструкций. Выбраны режимы, обеспечивающие получение качественных препрегов (без видимых дефектов – перетяжки, раздвижки волокон) с отклонением по весовому содержанию клеевого связующего марки ВСК-14-3 не более $\pm 2\%$.

Для обеспечения поставки клеевого препрега марки КМКУ-3м.150.UMT49 разработано изменение №4 к ТУ1-595-14-1304-2012 «Препреги клеевые марок КМКУ-3м.150.P14535 и КМКУ-3м.150.UMT49».

Установлено, что разработанный углепластик марки ВКУ-30К.UMT49 по своим свойствам удовлетворяет требованиям ТЗ (прочность при растяжении при температуре 20 °С – не менее 1500 МПа; прочность при сжатии – не менее 1050 МПа; толщина монослоя $(0,14\pm 0,01)$ мм; максимальная рабочая температура 150 °С) и находится на уровне прочностных характеристик углепластика марки ВКУ-30К.P14535.

По результатам исследований на углепластик марки ВКУ-30К.UMT49 разработано дополнение №11 к паспорту №1689 на композиционный материал клеевой марки КМКУ-2м.120.Э0,1, который рекомендован к опробованию для изготовления деталей конструкционного назначения (в том числе интегральных и сотовых конструкций за один технологический цикл формования обшивки и склеивания с сотовым наполнителем), работающих в интервале температур от -60 до +150 °С.

Установлено, что по разработанным технологиям возможно получение углепластика с комплексом свойств на уровне зарубежных аналогов. При этом применение данного материала для изготовления изделий авиационной техники позволит провести

импортозамещение материалов фирм Hexcel и Cytec (США), снизить экономическую и технологическую зависимость от поставок импортных углеродных наполнителей и будет способствовать созданию новых высокотехнологичных рабочих мест на российских отраслевых предприятиях промышленности.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. С опорой на эффективные материалы // Инженерная газета. 2012. №4. С. 1.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Кириенко Т.А., Чурсова Л.В. Клеевые связующие для деталей из ПКМ сотовой конструкции // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. №5. С. 12–16.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
5. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // Авиационные материалы и технологии. 2018. №3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
6. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. Клеевые препреги – перспективные материалы для деталей и агрегатов из ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 379–387. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-379-387.
7. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
8. Куцевич К.Е. Клеевые препреги и углекомпозиаты на их основе: дис. ... канд. техн. наук. М., 2014. 101 с.
9. Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Влияние наполнителей на свойства клеевых препрегов и ПКМ на их основе // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4 (49). С. 51–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-51-55.
10. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
11. Валуева М.И., Гуляев И.Н., Сидорина А.И. Рынок российских углеродных наполнителей сегодня. Обзор // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №4 (22). Ст. 7. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 02.03.2020).
12. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития полимерных композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
13. Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Бочарова Л.И., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Петрова А.П. Свойства композиционных материалов на основе клеевых препрегов // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №6. С. 19–24.
14. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
15. Морозов Б.Б. Применение полимерных композиционных материалов в изделиях разработки ОКБ Сухого // Сб. докл. конф. «Клеящие материалы авиационного назначения». М.: ВИАМ, 2013. С. 31–36.
16. ГОСТ 25.601–80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженной температурах. М.: Стандартинформ, 2005. 9 с.

17. ГОСТ 25.602–80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на сжатие при нормальной, повышенной и пониженной температурах. М.: Стандартинформ, 2005. 13 с.
18. ГОСТ 25.604–82. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на изгиб при нормальной, повышенной и пониженной температурах. М.: Стандартинформ, 2007. 7 с.
19. ГОСТ 15139–69. Пластмассы. Метод определения плотности (объемной массы). М.: Изд-во стандартов, 1990. 17 с.
20. ГОСТ 9.707–81. Единая система защиты от коррозии и старения. М.: Изд-во стандартов, 1988. 80 с.
21. РД 50-675–88. Методические указания. Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Материалы композиционные. Методы испытаний на межслойный сдвиг. М.: Изд-во стандартов, 1989. 9 с.
22. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Куцевич К.Е. Клеевые препреги на основе тканей Porcher – перспективные материалы для деталей и агрегатов из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. №6. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 04.03.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-10-10.
23. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
24. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф. Свойства и назначение полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №8 (44). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.03.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-7-7.
25. Петрова А.П., Донской А.А., Чалых А.Е., Щербина А.А. Клеящие материалы. Герметики: справочник. СПб.: Профессионал, 2008. 589 с.
26. Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Сереженков А.А., Куцевич К.Е. Основные свойства и назначение ПКМ на основе клеевых препрегов // Тез. докл. XIX Междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск: ОНПП «Технология», 2010. С. 11–12.
27. Гусев Ю.А., Борщев А.В., Хрульков А.В. Особенности препрегов для автоматизированной вкладки методами ATL и AFP // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №3. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.03.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-6-6.
28. Николаев Е.В., Кириллов В.Н., Скирта А.А., Гращенков Д.В. Исследование закономерностей влагопереноса и разработка стандарта по определению коэффициента диффузии и предельного влагосодержания для оценки механических свойств углепластиков // Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 44–48.

УДК 677.024.5

А.И. Сидорина¹, А.М. Сафронов¹

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ТКАНЕЙ С ВЫСОКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-72-80

Рассмотрены особенности разработки технологий изготовления углеродных тканей с высокой поверхностной плотностью, применяющихся в качестве армирующих наполнителей при производстве конструкционных полимерных композиционных материалов и для изготовления композиционной оснастки. Показаны проведение технического расчета углеродных тканей и построение заправочного рисунка в зависимости от технических требований, предъявляемых к разрабатываемым углеродным тканям. Представлены результаты определения свойств углеродных тканей, полученных по установленным заправочным параметрам и технологическим режимам изготовления.

Ключевые слова: углеродные ткани, углеродные волокна, армирующие наполнители, полимерный композиционный материал, препрег, углепластик, композиционная оснастка, формообразующая оснастка.

A.I. Sidorina¹, A.M. Safronov¹

DEVELOPMENT OF CARBON FABRICS WITH HIGH SURFACE DENSITY MANUFACTURING TECHNOLOGIES

The article describes features of development of carbon fabrics with high surface density manufacturing technologies for applying as reinforcing fillers at manufacturing of constructional polymeric composite materials and for manufacturing of composite equipment. The technical calculation of carbon fabrics and the construction of a filling pattern depending on the requirements for the developed carbon fabrics are shown. Results of determination of properties of the carbon fabrics received on established filling parameters and technological modes of manufacturing are presented.

Keywords: carbon fabrics, carbon fibers, reinforcing fillers, polymeric composite material, prepreg, carbon plastic, composite equipment, forming equipment.

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

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются наиболее перспективными из разрабатываемых конструкционных материалов в результате интенсивного развития технологий их получения и расширения сфер применения [1]. Среди ПКМ все большее развитие и распространение получают углепластики – композиционные материалы, в которых в качестве матрицы используется полимерное связующее, а в качестве армирующего наполнителя – углеродные материалы [2].

Повышение уровня развития научно-технического прогресса, рост требований к свойствам материалов, применяемых в таких высокотехнологичных отраслях промышленности, как производство ракетно-космической и авиационной техники, атомная

энергетика, автомобиле- и судостроение, строительство и т. д., ужесточение экологических стандартов и экономических требований к производству изделий продолжают стимулировать увеличение объема потребления углепластиков [3].

ПКМ конструкционного назначения на основе углеродных волокнистых материалов отличаются высокими значениями прочности и модуля упругости, жесткостью и низкой плотностью благодаря уникальным свойствам наполнителя – углеродного волокна [4]. Степень реализации свойств волокнистого армирующего наполнителя в ПКМ определяется не только видами волокна и связующего, но и в значительной степени текстильной формой наполнителя [5, 6]. Различные технологические приемы позволяют расположить волокна наполнителя в матрице полимерного композиционного материала таким образом, чтобы получить наиболее полную реализацию преимуществ составляющих его компонентов. Одним из таких приемов является оптимизация текстильной структуры армирующего наполнителя.

Волокнистые армирующие материалы для ПКМ могут применяться в виде штапельных волокон, непрерывных волокон, жгутов, нитей, лент, нетканых материалов, трикотажных полотен, однослойных и многослойных тканей (2D-форм), плетеных и тканых преформ (3D-форм) и др. Однако 2D-формы, тканые структуры превосходят перечисленные выше текстильные формы по ряду характеристик: постоянство структуры, однородность свойств, устойчивость формы и технологичность в процессе производства изделий из композиционных материалов. Так, наиболее распространенными углеродными армирующими наполнителями для ПКМ, применяемых в изделиях авиационно-космической промышленности, являются углеродные ткани [7].

В качестве отдельного направления в производстве конструкций из композиционных материалов для летательных и космических аппаратов можно выделить получение специальной композиционной формообразующей технологической оснастки из волокнистых ПКМ. Преимуществом данного вида технологической оснастки является отсутствие разницы между термомеханическими характеристиками (в первую очередь коэффициентами линейного термического расширения) оснастки и материалов формируемых изделий, что позволяет повысить точность изготовления и стабильность геометрических параметров формируемых конструкций, а также их эксплуатационные характеристики [8].

Свойства углеродных тканей определяются как свойствами исходного сырья, так и параметрами структуры и технологией производства самих тканей. Могут быть разработаны ткани с различными типами переплетения, геометрическими характеристиками (шириной, поверхностной плотностью, толщиной), числом нитей по основе и утку, массовым соотношением нитей по основе и утку.

В качестве исходного сырья при разработке технологии производства тканей берут углеродные жгуты различных номиналов (различной линейной плотности) с комплексом свойств, позволяющим получить конструкционные свойства углепластиков с учетом специфических особенностей готового изделия. Применение тканей в качестве армирующего элемента конструкционного ПКМ определяет повышенные требования к показателям качества, техническим характеристикам и технологическому процессу их изготовления [9].

Создание высокотехнологичного производства новых армирующих наполнителей из углеродных волокон является актуальной научно-технической задачей, и ее успешное решение позволит расширить ассортимент тканых армирующих наполнителей для ПКМ, а также будет способствовать созданию специальной технологической оснастки для авиационного машиностроения с применением новых типов композиционных материалов [10].

Целью работы является исследование свойств равнопрочных и однонаправленной углеродных тканей с высокой поверхностной плотностью и разработка технологий их изготовления.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [11].

Материалы и методы

Объектами исследования являются углеродные ткани: равнопрочная ткань саржевого плетения с поверхностной плотностью 385 г/м^2 , равнопрочная ткань полотняного плетения с поверхностной плотностью 585 г/м^2 , однонаправленная ткань полотняного плетения с поверхностной плотностью 290 г/м^2 .

Ширину и поверхностную плотность ткани определяли по ГОСТ 29104.1–91, количество нитей на 10 см в ткани – по ГОСТ 29104.3–91, массовое распределение нитей по основе и утку – по ГОСТ 29104.15–91.

Результаты и обсуждение

С целью совершенствования технологического процесса получения ткани, максимального использования свойств исходного сырья, повышения производительности труда и оборудования необходимо учесть ряд технологических проблем, возникающих при переработке углеродных волокон в тканые формы.

Сложности, обусловленные особенностями применяемого исходного сырья, заключаются в неравномерности свойств углеродных материалов по длине и недостаточном уровне их вязкоупругих показателей: высоких жесткости, модуле упругости и низком удлинении при разрыве, что приводит к снижению стойкости углеродного волокна к истиранию и изгибающим нагрузкам.

Особенности технологического процесса получения ткани заключаются в воздействии растягивающих, изгибающих и ударных нагрузок на углеродные волокна как при подготовке нитей основы и утка к переработке, так и в процессе ткачества: циклически повторяющихся фрикционных воздействиях направляющих ткацкого оборудования. Подобные воздействия могут приводить к снижению физико-механических характеристик волокон и даже к их разрушению. Важное влияние на качество получаемых тканей имеют также протекание процесса зеообразования и геометрические показатели зева, которые необходимо учитывать при разработке технологий изготовления тканей различных структур из углеродных волокон.

Таким образом, переработка углеродных волокон в ткани требует разработки и уточнения оптимальных технологических параметров оборудования и готового изделия. Выбор их определяется в каждом конкретном случае в зависимости от структуры и технических показателей конечного изделия.

Одним из наиболее перспективных армирующих материалов для получения высокопрочных углепластиков являются однонаправленные углеродные ткани, что обусловлено оптимальным сочетанием свойств углеродного волокна и особенностей текстильной структуры – отсутствие перегибов углеродных жгутов позволяет достичь высокого уровня прочности волокна в ПКМ. Равнопрочные ткани саржевого переплетения обладают более стабильной текстильной структурой и высокой драпирующей способностью по сравнению с равнопрочными тканями полотняного переплетения. Препреги на основе тканей саржевого переплетения находят широкое применение при производстве изделий сложной кривизны.

Наиболее распространенным и перспективным методом при изготовлении композиционной формообразующей технологической оснастки считается метод препрегового формования [8]. Использование углеродных тканей с поверхностной плотностью

400–600 г/м² при изготовлении конструкций из ПКМ больших геометрических размеров помогает сократить время выкладки и снизить стоимость изделия без потери прочностных характеристик. «Тяжелые» углеродные ткани могут использоваться как отдельно в качестве заполняющих слоев для деталей большой толщины или сложной формы, так и в сочетании с поверхностными слоями из стандартных углеродных тканей (с поверхностной плотностью 200–300 г/м²). В некоторых случаях углеродные ткани с поверхностной плотностью 400–600 г/м² применяются в декоративных целях в качестве поверхностного слоя, если требуется крупный рисунок переплетения. Однако в этом случае следует учесть возможность получения неровной поверхности в готовом изделии.

В технологическом процессе изготовления углеродных тканей для ПКМ наибольшие сложности возникают при наработке тканей полотняного переплетения с высокой поверхностной плотностью, а наименьшие – при производстве тканей саржевого и сатинового переплетений с низкой поверхностной плотностью, что связано с длиной перекрытий нитей в тканях. Для предотвращения разрушения углеродных волокон в процессе переработки в ткань технологическую схему заправки ткацкой линии организуют таким образом, чтобы углеродные жгуты основы имели наименьшее возможное количество перегибов по зонам ткацкого оборудования. Для устранения пушения углеродных волокон в процессе передела также применяется увлажнение нитей основы и утка путем распыления воды.

Наибольшую значимость для отработки технологического режима получения ткани, рационального расходования ценного органического сырья и увеличения степени реализации свойств углеродных волокон, а также роста коэффициентов фактической производительности труда и оборудования имеет оптимальное решение задач по заправке всех единиц комплекса ткацкого оборудования [12].

Для определения заправочных параметров ткани (номер берда, схема проборки в бердо и ремиз, заправочная ширина ткани, заправочная плотность по основе и утку), позволяющих выработать ткань заданной структуры, необходимо провести ее технический расчет и построить заправочный рисунок. Среди основных параметров тканей наиболее значимыми являются плотность по основе и утку (количество нитей на 1 или 10 см) и тип переплетения, которые влияют на взаимное пересечение нитей основы и утка в ткани и величину ее поверхностной плотности [13].

Для разрабатываемой ткани с типом плетения саржа 2×2 и поверхностной плотностью 385 г/м² заправочный рисунок (порядок взаимного перекрытия продольными нитями основы поперечных нитей утка) представлен на рис. 1, а. Для углеродной равнопрочной ткани с типом плетения полотно и поверхностной плотностью 585 г/м² и однонаправленной ткани заправочный рисунок представлен на рис. 1, б.

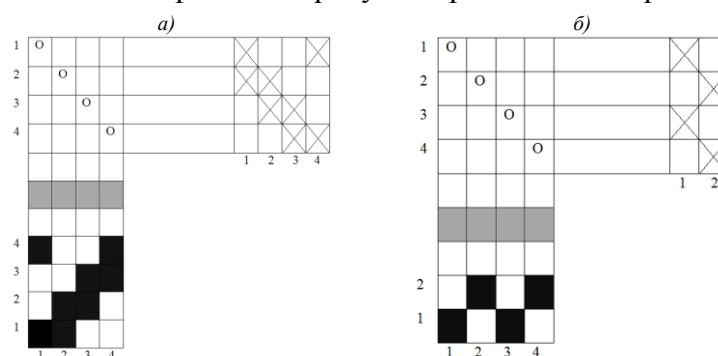


Рис. 1. Заправочный рисунок переплетения: а – саржа 2×2; б – полотно (снизу вверх: рисунок переплетения нитей основы и утка; проборка нитей основы в бердо, где число закрашенных клеток – число нитей в один зуб берда; порядок проборки нитей основы в ремиз; справа: порядок подъема ремизок для образования зева)

Технический расчет тканей проводили в соответствии с заправочными рисунками и требованиями, показанными в табл. 1. Расчет заправочных параметров выполняли по заданной поверхностной плотности тканей и по значениям линейных плотностей нитей.

Таблица 1

Требования к разрабатываемым углеродным тканям

Нить		Поверхностная плотность, г/м ²	Переплетение	Количество нитей по основе/утку, нитей на 1 см	Массовое распределение нитей по основе/утку, %	Ширина ткани, мм
основа	уток					
Равнопрочные ткани						
12K	12K	385	Саржа 2×2	2,4/2,4	50/50	1000
		585	Полотно	3,6/3,6		
Однонаправленная ткань						
12K	Текстильная из стекловолокна с покрытием из термопласта	290	Полотно	3,6/0,5	99/1	1000

Для разрабатываемой ткани плетения саржа 2×2 с числом нитей в 1 см по основе и утку, равным 2,4, и поверхностной плотностью 385 г/м² из углеродного жгута с линейной плотностью 800 текс (T_ϕ) определяли:

– среднюю массу основы (M_o) в 1 м² ткани, г:

$$M_o = 385 \cdot 50 / 100 = 192,5;$$

– суммарную длину нити основы (L_o) в 1 м² ткани, м:

$$L_o = M_o / T_\phi \cdot 1000 = 241;$$

– количество нитей основы (N_o) в 1 м² ткани с учетом ширины готовой ткани $B_T = 1000$ мм (коэффициентом уработки нити (k_n) в ткани пренебрегаем):

$$N_o = L_o \cdot k_n = 241 \cdot 1,0 = 241.$$

Аналогично определяли массу утка (M_y), суммарную длину нити утка (L_y) и количество нитей утка (N_y) в 1 м² ткани:

$$M_y = 192,5 \text{ г}; L_y = 241 \text{ м}; N_y = 241.$$

Далее рассчитывали заправочную ширину ткани (ширину заправки ткани по берду) (B_3), мм:

$$B_3 = B_T / k_n = 1000 / 1,0 = 1000.$$

Заправочная плотность ткани по основе (P_{o3}) составила:

$$P_{o3} = N_o / B_3 = 241 / 1000 = 0,24 \text{ (нитей/мм)}.$$

Таким образом, для изготовления ткани плетения саржа 2×2 с числом нитей в 1 см по основе и утку, равным 2,4, и поверхностной плотностью 385 г/м² с порядком проборки в бердо по одной нити в зуб должно применяться бердо №24, тогда ширина заправки ткани по переднему берду составит $241 / 0,24 = 1004$ (мм).

Заправочная плотность по утку составила:

$$P_{y3} = (N_y / 1000) \cdot k_n = 0,24 \text{ (нитей/мм)}.$$

В такой же последовательности рассчитали заправочные параметры для разрабатываемой равнопрочной ткани плетения полотно с числом нитей в 1 см по основе

и утку, равным 3,6, и поверхностной плотностью 585 г/м² и для однонаправленной ткани плетения полотно с числом нитей в 1 см по основе 3,6 и по утку 0,5 из углеродного жгута с линейной плотностью 800 текс и нити из стекловолокна с покрытием из термопласта с линейной плотностью 55,5 текс (при проведении технического расчета однонаправленной ткани коэффициентом уработки нити в ткани пренебрегаем). Для равнопрочной ткани плетения полотно $k_n=0,985$. Результаты технологического расчета приведены в табл. 2.

Таблица 2

Заправочные параметры для разрабатываемых углеродных тканей

Заправка нитей для разрабатываемых уткародных тканей					
Ассортимент	Количество нитей по основе/утку, нитей на 1 см		Число нитей в основе	Номер берда	Ширина заправки ткани по переднему берду, мм
Равнопрочные ткани					
Ткань плетения саржа 2×2 с поверхностной плотностью 385 г/м ²	2,4	2,4	241	24	1004
Ткань плетения полотно с поверхностной плотностью 585 г/м ²	3,6	3,6	361	36	1003
Однонаправленная ткань					
Ткань плетения полотно с поверхностной плотностью 290 г/м ²	3,6	0,5	359	36	997

Для изготовления углеродных тканей необходимо специально подготовленное ткацкое оборудование, обеспечивающее минимальные повреждения углеродных волокон при переработке [14, 15]. Подачу нитей основы в зону образования ткани выполняли со шпулярика. Использование шпуляриков с системой для выравнивания натяжения нитей и расположением бобин с нитями основы на отдельных посадочных местах позволяет осуществлять индивидуальное сматывание и подачу каждой нити основы в зону формирования ткани, а также индивидуальное торможение каждой нити. Изготовление тканей проводили на рапирном ткацком станке, который обеспечивает минимизацию износа углеродного волокна в процессе ткачества.

В соответствии с заправочными параметрами осуществили заправку ткацкого станка: проборку нитей основы в бердо, проборку основы в ремиз, программирование порядка подъема ремизных рам для образования зева с целью формирования ткани нужного переплетения. Проборку нитей основы в ремиз проводили по одной нити в глазок каждого галева по порядку в каждую раму. Проборку нитей основы в бердо осуществляли по одной нити в зуб берда.

Одним из важнейших этапов процесса изготовления тканей является выравнивание натяжения нитей основы. В процессе изготовления ткани необходимо поддерживать минимальную разницу в степени натяжения между нитями основы для получения в готовой ткани равно натянутых нитей. В этом случае в процессе эксплуатации ткани будет обеспечено равномерное распределение нагрузки на волокно. Натяжение уточной нити устанавливали путем подбора торможения нити на податчике утка таким образом, чтобы не допустить провисания нити, коротких или длинных нитей утка с целью предотвращения наработки брака и нецелевого расходования ценного органического сырья. Таким образом, в процессе переработки углеродного волокна было определено минимально необходимое для стабильного протекания процесса натяжения нитей основы и утка, которое составило 60–80 сН/текс. Скорость станка для углеродной равнопрочной ткани саржевого плетения изменяли в диапазоне 40–150 об/мин, а для равнопрочной полотняной и однонаправленной тканей – в диапазоне 40–60 об/мин.

По установленным параметрам изготовлены экспериментальные партии тканей (рис. 2–4), исследованы и определены их основные свойства: ширина и поверхностная плотность, количество нитей на 10 см с коэффициентами вариации и массовая доля компонентов нитей в тканях. Результаты исследований представлены в табл. 3.

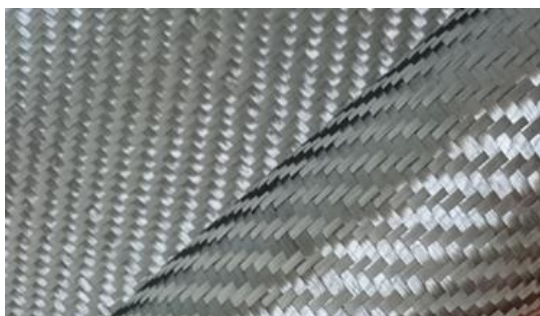


Рис. 2. Углеродная равнопрочная ткань саржевого плетения марки ВТкУ-6 с поверхностной плотностью 385 г/м²



Рис. 3. Углеродная равнопрочная ткань полотняного плетения марки ВТкУ-7 с поверхностной плотностью 585 г/м²



Рис. 4. Углеродная однонаправленная ткань полотняного плетения марки ВТкУ-3.290 с поверхностной плотностью 290 г/м²

Таблица 3

Свойства углеродных тканей

Свойства	Значения свойств для углеродных тканей плетения		
	саржа 2×2 (с поверхностной плотностью 385 г/м ²)	полотно (с поверхностной плотностью 585 г/м ²)	полотно (с поверхностной плотностью 290 г/м ²)
Ширина*, мм (ГОСТ 29104.1–91)	<u>1004–1008</u> 1006 (0,12%)**	<u>1000–1003</u> 1002 (0,14%)	<u>1005–1008</u> 1006 (0,13%)
Поверхностная плотность*, г/м ² (ГОСТ 29104.1–91)	<u>382–395</u> 389 (1,19%)	<u>585–590</u> 587 (0,35%)	<u>290–290</u> 290 (0%)
Количество нитей по основе/утку, нитей на 10 см (ГОСТ 29104.3–91)	(24–24)/(24–25) (0/1,91%)	(36–36)/(36–36) (0/0%)	(36–36)/(5–5) (0/0%)
Массовое распределение нитей по основе/утку, % (ГОСТ 29104.15–91)	50/50	50/50	99/1
* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние. ** В скобках приведены коэффициенты вариации.			

Из данных табл. 3 видно, что определенные в результате технического расчета заправочные параметры и технологические режимы изготовления (натяжение нитей, скорость работы станка) позволяют изготовить углеродные ткани с высокой степенью равномерности (величина коэффициентов вариации не превышает 2%).

Заключения

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны технологии изготовления и основано производство углеродных тканей на рапирном ткацком станке. Полученным углеродным тканям присвоены следующие марки: равнопрочной ткани саржевого плетения с поверхностной плотностью 385 г/м^2 – марка ВТкУ-6, равнопрочной ткани полотняного плетения с поверхностной плотностью 585 г/м^2 – марка ВТкУ-7, однонаправленной ткани полотняного плетения с поверхностной плотностью 290 г/м^2 – марка ВТкУ-3.290.

На разработанные углеродные ткани выпущена необходимая технологическая документация для их изготовления и поставки.

Производимые углеродные ткани обладают стабильными характеристиками и предназначены для использования в качестве армирующего наполнителя при изготовлении препрегов углепластиков, а также могут применяться для изготовления композиционной оснастки [8, 9].

Возможны разработки технологии изготовления и освоение производства новых марок тканых армирующих наполнителей для ПКМ и тканей для индустриального применения со свойствами, отвечающими требованиям потребителей, и для применения в конкретном изделии [16].

Проведен технологический расчет тканей и определены заправочные параметры в соответствии с требованиями, предъявляемыми к разрабатываемым углеродным тканям с высокой поверхностной плотностью.

В процессе отработки процесса изготовления тканей с высокой поверхностной плотностью на комплексе ткацкого оборудования установлены технологические режимы, позволяющие получать углеродные ткани со стабильными свойствами.

Определены основные свойства экспериментальных партий углеродных тканей с высокой поверхностной плотностью.

Библиографический список

1. Перепелкин Е.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 360 с.
2. Сидорина А.И., Гуняева А.Г. Рынок углеродных волокон и композитов на их основе. Обзор // Химические волокна. 2016. №4. С. 48–53.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
4. Тимошков П.Н. Оборудование и материалы для технологии автоматизированной выкладки препрегов // Авиационные материалы и технологии. 2016. №2 (41). С. 35–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-35-39.
5. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П., Пономаренко С.А., Ахмадиева К.Р., Павлюк Б.Ф. Влияние тканых волокнистых наполнителей различных типов на свойства отвержденного связующего ВС-2526К // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №3 (63). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 26.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-28-36.
6. Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Влияние наполнителей на свойства клеевых препрегов и ПКМ на их основе // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4 (49). С. 51–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-51-55.

7. Сидорина А.И., Гуняева А.Г. Тканые армирующие наполнители для полимерных композиционных материалов. Обзор // Химические волокна. 2017. №2. С. 20–23.
8. Жидкова О.Г., Каштанов П.П., Туманин А.Н. Особенности проектирования композитной формообразующей оснастки для изготовления высокоточных размеростабильных зеркальных композитных антенн интегральной конструкции // Конструкции из композиционных материалов. 2019. №1. С. 36–44.
9. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // Авиационные материалы и технологии. 2018. №3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
10. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // 75 лет. Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 2007. С. 20–26.
11. 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.
12. Проектирование технологического процесса ткацкого производства: метод. указания по выполнению курсового и дипломного проектов / сост. Г.С. Шипилова. Волгоград: Волгоград. гос. техн. ун-т, 2004. 43 с.
13. Полякова Л.П. Технические расчеты в ткачестве: учеб. пособие. СПб.: СПГУТД, 2004. 57 с.
14. Фомченкова Л.Н. Современное оборудование для ткацкого производства на отечественном рынке // Текстильная промышленность. 2010. №2. С. 48–55.
15. Терентьев В.И. Тенденции совершенствования современных ткацких машин // Текстильная промышленность. 2010. №2. С. 6–10.
16. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. №5–6. С. 40–44.

УДК 620.192.63

А.А. Демидов¹, Е.И. Косарина¹, Н.В. Коурова¹, Н.А. Михайлова¹**СЕНСИТОМЕТР ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ КРИВЫХ РАДИОГРАФИЧЕСКИХ ПЛЕНОК И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К ИЗЛУЧЕНИЮ И ГРАДИЕНТА В СООТВЕТСТВИИ С ТРЕБОВАНИЯМИ ISO 11699-1:2008**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-81-90

Анализ методики ВИАМ по испытанию радиографических пленок и ее сравнение с регламентом ISO 11699-1:2008 показали объективность последнего. Приведено описание сенситометрической установки, представлен расчет длины совмещенных окон диска сенситометра, непосредственно по снятым показаниям получена зависимость оптической плотности от логарифма дозы излучения. Представленные сенситометрические характеристики, полученные в результате испытания радиографических пленок D4, D5, D7 фирмы Agfa (Бельгия), соответственно адекватны заявленным фирмой классам пленочных систем по ISO 11699-1:2008. Построены характеристические кривые испытанных пленок, по которым определены вуаль, градиенты при оптической плотности 2 и 4 Б, чувствительность пленок к излучению при оптической плотности 2 Б.

Ключевые слова: радиографическая пленка, сенситометр, градиент, оптическая плотность, чувствительность к излучению, вуаль, характеристическая кривая, класс пленочной системы.

А.А. Demidov¹, Е.И. Kosarina¹, N.V. Kourova¹, N.A. Mikhailova¹**SENSITOMETER FOR BUILDING CHARACTERISTIC CURVES OF X-RAY FILMS AND DETERMINING THE SENSITIVITY TO RADIATION AND GRADIENT IN ACCORDANCE WITH ISO 11699-1:2008 REQUIREMENTS**

A comparison of the VIAM method for testing x-ray films and ISO 11699-1:2008 showed the objectivity of the latter. The description of the sensitometric facility is given in this article. The calculation of the length of the combined Windows of the sensitometer disk is presented, which allows to obtain the dependence of the optical density on the logarithm of the radiation dose directly from the taken readings. The presented sensitometric characteristics obtained as a result of testing of radiographic films Agfa D4, Agfa D5, Agfa D7 are correspondingly adequate to the classes of film systems declared by the Agfa (Belgium) according to ISO 11699-1:2008. The characteristic curves of the tested films are created, which determine the fog, gradients at an optical density of 2 and 4 B, and the sensitivity of the films to radiation at an optical density of 2 B.

Keywords: x-ray film, sensitometer, gradient, optical density, sensitivity to radiation, fog, characteristic curve, class of the film system.

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

Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии планируется в ближайшие годы введение межгосударственных стандартов по радиационному неразрушающему контролю ISO 17636-1:2017, ISO 11699-1:2008, ISO 11699-2:2018 и других в качестве национальных стандартов Российской Федерации.

Стандарты ISO 11699-1:2008 и ISO 11699-2:2018 посвящены классификации пленочных систем, правилам ее применения и обработки и оценке качества [1, 2].

На предприятиях авиационной отрасли широко распространен рентгеновский неразрушающий контроль с регистрацией результатов на радиографическую пленку.

Несмотря на невысокую производительность, трудоемкость и высокую себестоимость, рентгенографический контроль обладает преимуществом – получаемое изображение отличается высоким качеством, что приводит к надежному обнаружению дефектов и дает гарантию безопасной эксплуатации летательных аппаратов [3–5]. Однако все эти условия выполнимы при соблюдении требований нормативных документов по радиационным методам неразрушающего контроля.

В настоящее время при проведении рентгеновского неразрушающего контроля в процессе разработки и создания авиационной техники сложилась ситуация, когда применяются радиографические пленки как отечественного, так и зарубежного производства. При этом технология собственно контроля осуществляется по требованиям нормативных документов, не регламентирующих применение пленочных систем [6].

Системой международных стандартов ISO при радиографическом контроле выбор класса пленочной системы строго обозначен в зависимости от материала, толщины, энергии излучения и требуемого класса контроля [7, 8]. Принадлежность пленочной системы к тому или иному классу устанавливает Берлинский институт аттестации материалов (БАМ). В связи с предстоящим введением новой системы стандартов ВИАМ в инициативном порядке поставил перед собой задачу – разработать и создать средства и нормативную документацию по испытанию радиографических пленок, обеспечивающих абсолютную объективную оценку параметров радиографических пленок (градиента, гранулярности, чувствительности к излучению), не противоречащую ISO 11699-1:2008 [9].

Выбор объема разработок и испытаний

Класс пленочной системы по ISO 11699-1:2008 – комбинация радиографической пленки и ее фотообработки, осуществляемой в соответствии с инструкциями фирм-изготовителей радиографических пленок и фирм-изготовителей химикатов для их фотообработки [1, 2, 10]. Пленочная система, относящаяся к одному из шести классов, должна соответствовать значениям характеристик, представленным в табл. 1.

Таблица 1

Классификация пленочных систем

Класс пленочной системы	Минимальный градиент g		Максимальная гранулярность $\sigma_{S_{\max}}$ при S , равной 2 Б, с учетом S_0	Минимальное отношение градиент/шум g/σ_S
	при S^* , равной 2,0, с учетом S_0^{**}	при S , равной 4,0 Б, с учетом S_0		
C1	4,5	7,5	0,018	300
C2	4,3	7,4	0,020	230
C3	4,1	6,8	0,023	180
C4	4,1	6,8	0,028	150
C5	3,8	6,4	0,032	120
C6	3,5	5,0	0,039	100

* S – оптическая плотность экспонированной пленки.
 ** S_0 – вуаль радиографической пленки.

Для того чтобы оценить принадлежность радиографических пленок к определенному классу, в ВИАМ была разработана методика их испытаний, при применении которой для определения количественных значений параметров испытываемых пленок косвенным путем использован метод сравнения с параметрами радиографической

пленки, имеющей принадлежность к определенному классу по ISO 11699-1:2008 [9]. Например, испытания радиографической пленки РТ-5Д (ООО «НПП Тасма») проводили одновременно с радиографической пленкой D5 (Agfa), относящейся к классу С4. Согласно методике, разработанной в ВИАМ, при испытании определяли зависимость оптической плотности от экспозиционной дозы излучения. Причем, для того чтобы получить разные значения экспозиционной дозы излучения, использовали тот факт, что излучение ослабляется в зависимости от толщины слоя поглотителя (рис. 1):

$$D_{Э1} = D_{Э0} \cdot e^{-\mu h_1}; \quad D_{Э2} = D_{Э0} \cdot e^{-\mu h_2}; \quad \dots; \quad D_{Э7} = D_{Э0} \cdot e^{-\mu h_7},$$

где $D_{Э0}$ – экспозиционная доза излучения в отсутствие поглотителя, Р; $D_{Э1}$ – $D_{Э7}$ – экспозиционная доза излучения за поглотителем толщиной h_1 – h_7 соответственно; μ – линейный коэффициент ослабления материалом клина, см^{-1} .

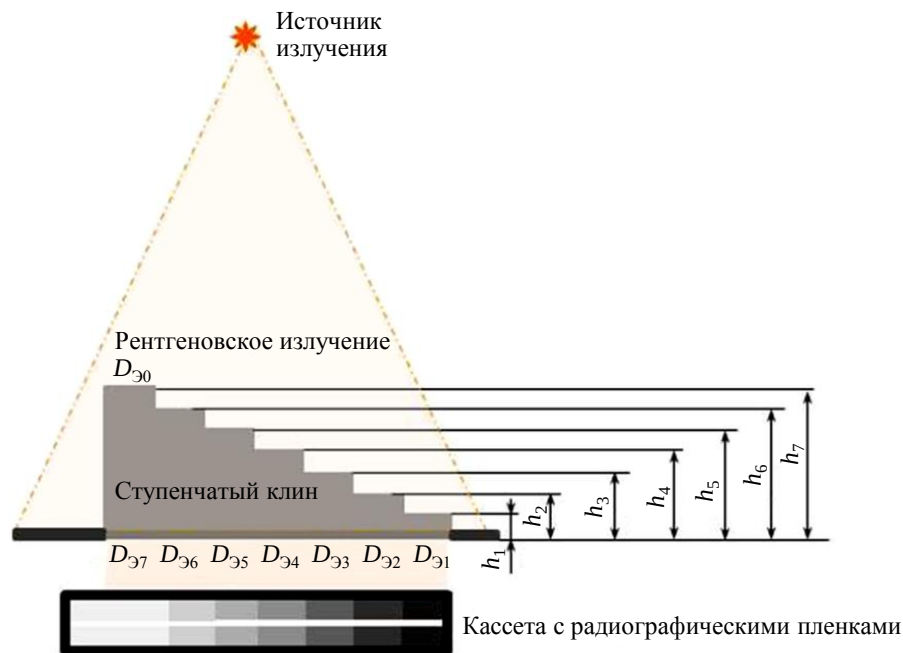


Рис. 1. Схема испытания радиографических пленок по методике ВИАМ

Энергетический спектр выходящего из окна рентгеновской трубки излучения достаточно широк, т. е. в своем составе содержит фотоны разной энергии. Ослабление излучения поглотителем происходит неравномерно – прежде поглощаются фотоны с низкой энергией. И чем толще слой поглотителя, тем больше вероятность поглощения фотонов с относительно низкой энергией. Спектральный состав излучения, прошедшего ступени клина разной толщины, различен, поэтому его воздействие на эмульсионный слой пленки разное и зависит не только от величины дозы, но и от ее спектрального состава.

Согласно описанию ISO 11699-1:2008, для построения характеристической кривой (ХК) радиографической пленки – зависимости оптической плотности от логарифма экспозиции при постоянном анодном напряжении, необходим набор доз излучения различных значений, причем этот набор должен отличаться только величиной, но не спектральным составом. С этой целью разработана и изготовлена установка, посредством которой обеспечивались разная продолжительность экспонирования отдельных участков пленки и одинаковая мощность дозы излучения. При разработке эскизов установки использовали расчеты, приведенные в [11].

Практическое определение параметров радиографических пленок

Большую часть свойств радиографической пленки определяют по ее характеристической кривой, которую необходимо построить с учетом требований ISO 11699-1:2008. В результате была создана установка для ее получения.

Установка для получения характеристической кривой радиографической пленки

По требованиям ISO 11699-1:2008 образцы пленок следует экспонировать рентгеновским излучением, генерируемым рентгеновской трубкой с вольфрамовой мишенью анода. Собственный фильтр трубки, наряду с дополнительным медным фильтром, расположенным, по возможности, максимально близко к мишени, должен обеспечить фильтрацию, равноценную медному фильтру толщиной $8,00 \pm 0,05$ мм. Напряжение на рентгеновской трубке необходимо отрегулировать так, чтобы получить значение половинного ослабления с медным фильтром толщиной $3,5 \pm 0,2$ мм. Этому требованию обычно удовлетворяет напряжение, равное ~ 220 кВ [12].

Пленочная система должна включать передний и задний свинцовые экраны толщиной от 0,02 до 0,04 мм. Если используются пленки с односторонним эмульсионным слоем, то покрытая эмульсией поверхность должна располагаться лицевой стороной к рентгеновской трубке. Необходимо обеспечить хороший контакт пленки с экраном. Работу сенситометра иллюстрирует рис. 2.

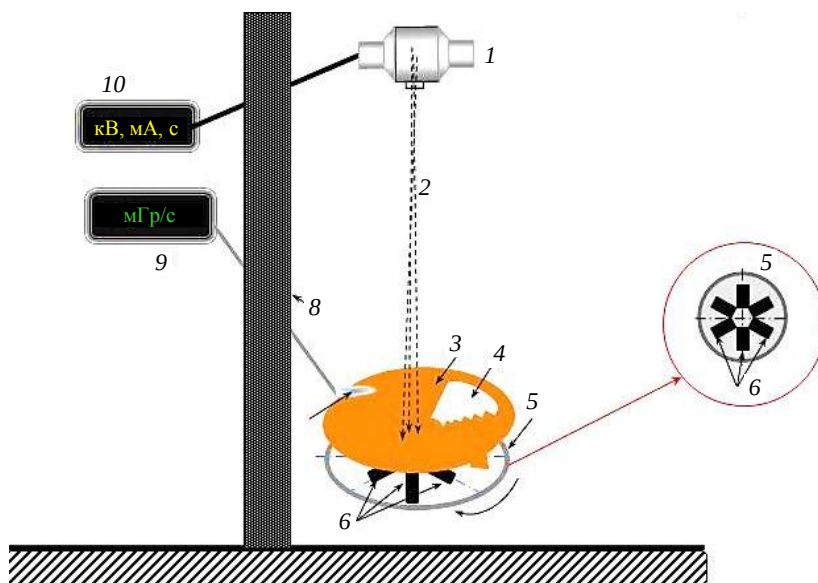


Рис. 2. Схема получения сенситограмм при испытании радиографических пленок:

1 – источник рентгеновского излучения; 2 – рентгеновское излучение; 3 – неподвижный экран с совмещенными окнами 4; 5 – вращающийся диск с закрепленными на нем кассетами с радиографической пленкой 6; 7 – ионизационная камера; 8 – защитный экран; 9 – дозиметр; 10 – пульт рентгеновского аппарата

Вращающийся диск 5 имеет специальные зажимы, с помощью которых закреплены кассеты с образцами радиографических пленок 6. Диск вращается со скоростью 100 об/мин. Над диском 5 расположен неподвижный диск 3, имеющий специальные совмещенные окна 4, и на нем укреплена ионизационная камера 7 дозиметра 9, регистрирующая мощность дозы излучения P (мГр/с). Если включить рентгеновский

аппарат на определенный режим с продолжительностью экспозиции $t_{\text{экс}}$, то за это время доза излучения составит $D=P \cdot t_{\text{экс}}$.

Участки радиографических пленок при вращении расположены под разными по площади совмещенными окнами и, следовательно, будут находиться под пучком излучения разное время.

После фотообработки экспонированной радиографической пленки получим сенситограмму: распределение оптической плотности в зависимости от дозы излучения. Для удобного и быстрого построения характеристической кривой радиографической пленки размеры совмещенных окон выбирают соответствующим образом (рис. 3).

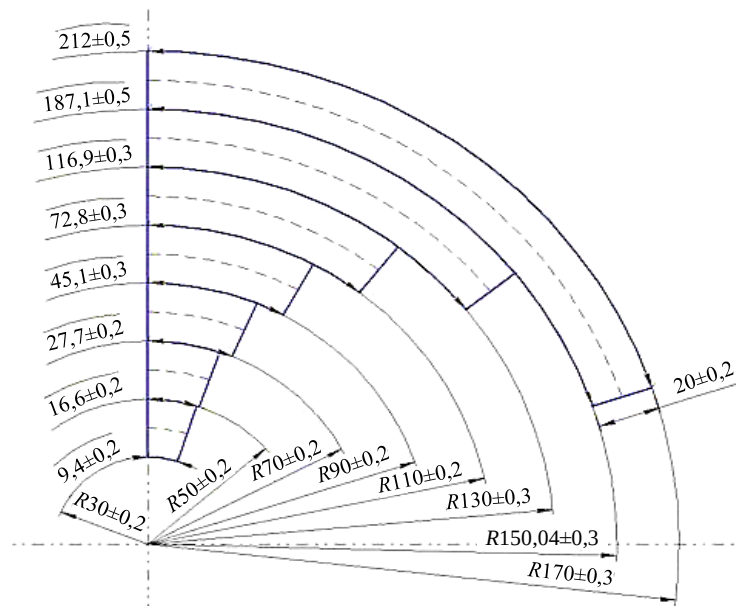


Рис. 3. Чертеж совмещенных окон сенситометра

Если диск вращается со скоростью 100 об/мин, его угловая скорость ω постоянна и составляет

$$\omega = 200\pi/60 = 10,47 \text{ с}^{-1},$$

а линейная скорость V на n -й дуге, соответственно:

$$V_n = \omega \cdot R_n = 10,47 \cdot R_n \text{ мм/с},$$

где R_n – радиус n -й дуги окна; $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ – номер окна.

Продолжительность экспонирования каждого участка длиной L_n составляет

$$t_{n\text{экс}} = L_n / V_n,$$

т. е. длина дуги пропорциональна дозе излучения, а логарифм длины дуги пропорционален логарифму дозы излучения:

$$\lg D = \lg(P \cdot t_{\text{экс}}) = \lg t_{\text{экс}} + \lg P = \lg t_{\text{экс}} + \text{const.}$$

При заданном режиме экспонирования $P = \text{const}$, следовательно, $\lg P = \text{const}$. При этом

$$t_{n\text{экс}} = \frac{L_n}{V_n} = \frac{L_n}{R_n \cdot \omega},$$

где $t_{n\text{экс}}$ – продолжительность экспонирования n -го поля.

Тогда

$$\lg t_{\text{нэк}} = \lg \frac{L_n}{R_n \cdot \omega} = \lg \frac{L_n}{R_n} - \lg \omega = \lg \frac{L_n}{R_n} - 1,02,$$

где $\omega = 10,47$; $\lg \omega = 1,02$.

Следовательно:

$$\lg D = \lg \frac{L_n}{R_n} - \text{const.}$$

С точностью до константы логарифм дозы пропорционален логарифму величины $\frac{L_n}{R_n}$.

Задавая величины логарифмов длины дуг L_n (табл. 2), рассчитали радиусы дуг R_n .

Таблица 2

Размеры совмещенных окон сенситометра

$\lg L_n$	2,30	2,10	1,90	1,70	1,50	1,30	1,10	0,90
L_n , мм	200	126	79	50	32	20	13	8
R_n , мм	160	140	120	100	80	60	40	20
L_n/R_n	1,25	0,90	0,66	0,50	0,40	0,33	0,32	0,40
$\lg L_n/R_n$	0,01	-0,046	-0,18	-0,30	-0,40	-0,48	-0,49	-0,40

Таким образом, при вращении диска с испытываемыми пленками оптическая плотность участков, находящихся под соответствующими окнами, пропорциональна логарифму дозы излучения. На рис. 4 представлены фотография диска сенситометра с совмещенными окнами и фотография системы получения сенситограмм. В качестве источника рентгеновского излучения использовали рентгеновский аппарат Экстра-вольт 225/С1030, выходное окно которого изготовлено из бериллия.

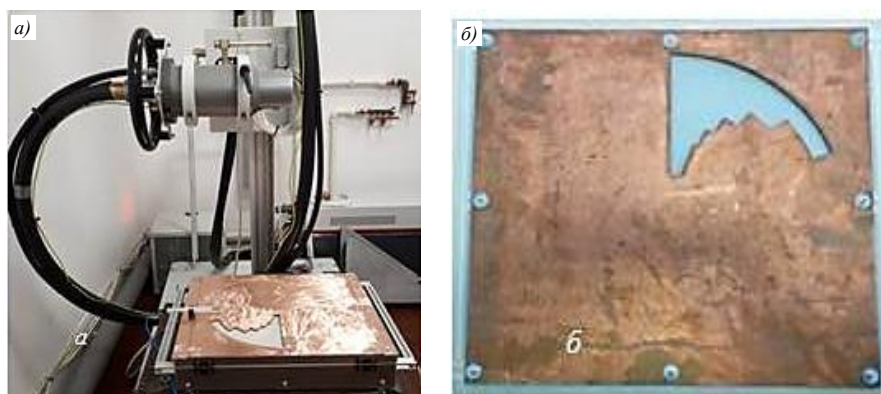


Рис. 4. Схема экспонирования радиографических пленок для получения сенситограмм (а); фотография диска сенситометра с совмещенными окнами (б)

Фотометрирование сенситограмм, построение характеристической кривой радиографической пленки, определение ее параметров и классификации по ISO 11699-1:2008

Согласно ISO 11699-1:2008, принадлежность к тому или иному классу определяют для пленочной системы, т. е. для комбинации радиографической пленки и ее фотообработки, осуществляемой в соответствии с инструкциями фирм-изготовителей радиографических пленок и фирм-изготовителей химикатов для их фотообработки. Фотообработку экспонированных образцов радиографических пленок проводили в автомате с использованием проявителя Agfa G128 и фиксажа Agfa G328.

Эти условия должны быть соблюдены при получении сенситограмм из экспонированных образцов испытываемых пленочных систем. Для каждого типа испытываемых радиографических пленок получили по три сенситограммы с общим диапазоном оптической плотности от 0,24 (вуаль) до 5,10 Б.

Полученные сенситограммы (рис. 5) фотометрировали в 12 точках на каждом поле, преимущественно по средней линии каждого поля. Используемый при фотометрировании денситометр регулярно подвергали калибровке (через каждые три измерения проводили установку на «0»). Точность измерения интегральной оптической плотности денситометром составила 0,01 Б в диапазоне оптической плотности 0–5,00 Б.

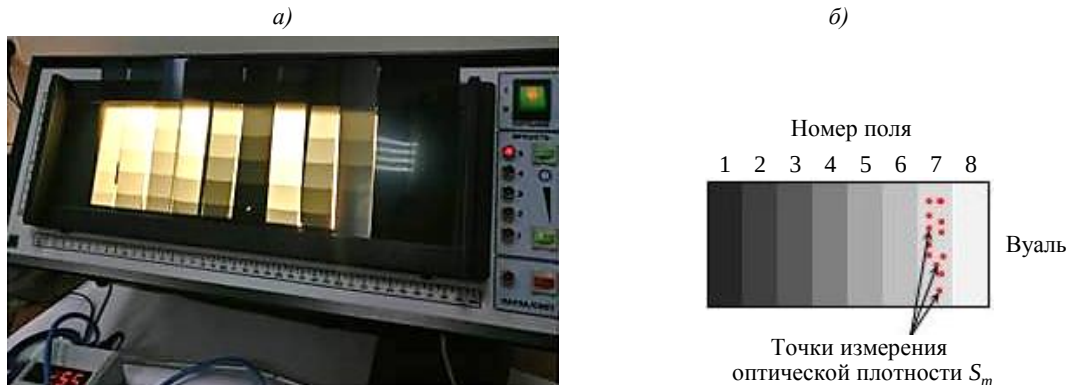


Рис. 5. Сенситограммы испытываемой радиографической пленки (а); топография измерения оптической плотности полей сенситограммы (б)

Оптическую плотность поля определяют как среднее арифметическое значение результатов 12 измерений для каждого из 8 полей сенситограммы:

$$S'_k = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^{12} S_i,$$

где k – номер поля сенситограммы с постоянной оптической плотностью $k=(1-7)$; S_i – значение оптической плотности при i -м измерении; n – число измерений оптической плотности на каждом поле.

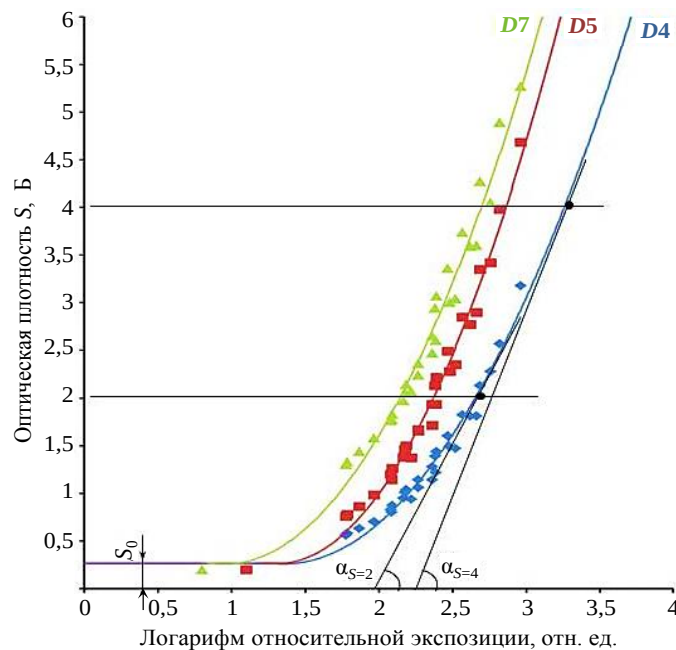


Рис. 6. Характеристические кривые радиографических пленок D4, D5, D7, построенные в результате фотометрирования сенситограмм и аппроксимации полиномом третьего порядка

Массив данных оптической плотности, полученный при фотометрировании сенситограмм, аппроксимировали полиномом третьего порядка. В результате аппроксимации построили зависимости оптической плотности от логарифма дозы излучения, т. е. характеристические кривые радиографических пленок D4, D5, D7 соответственно (рис. 6).

Определение сенситометрических показателей радиографических пленок по характеристической кривой

Оптическая плотность вуали S_0 соответствует среднему значению оптической плотности неэкспонированного участка сенситограммы:

$$S'_0 = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^{12} S_{0i}.$$

Градиентом g называют тангенс угла наклона характеристической кривой при заданной оптической плотности S . Аналитически эта зависимость имеет вид

$$g = \frac{dS}{d \lg D} = \frac{D}{\lg e} \cdot \frac{dS}{dD} = 2,30 \cdot D \cdot \frac{dS}{dD} = 2,30 \cdot P \cdot \frac{L_n}{V} \cdot k \cdot \frac{dS}{dD},$$

где D – доза излучения, требуемая для оптической плотности $S-S_0$, Гр; e – неперово число, равное 2,718; $\lg e=0,434$; $1/\lg e=2,30$; S_0 – оптическая плотность вуали и основы; k – число оборотов за продолжительность экспонирования.

Для каждого типа пленок выполнили по шесть измерений. Измерения проводили на разных фрагментах пленок, полученные данные усредняли. В результате проведенных испытаний и расчетов получили значения градиентов радиографических пленок D4, D5, D7, которые приведены в табл. 3.

Таблица 3

Градиенты радиографических пленок D4, D5, D7

Тип радиографической пленки / Класс пленочной системы	Значения градиентов радиографических пленок при оптической плотности					
	$S-S_0=2$ Б			$S-S_0=4$ Б		
	по результатам испытаний	заявленные фирмой-изготовителем	по ISO 11699-1:2018	по результатам испытаний	заявленные фирмой-изготовителем	по ISO 11699-1:2018
D4/C3	4,20	4,60	4,10	9,78	8,00	6,80
D5/C4	4,18	4,40	4,10	8,21	7,60	6,80
D7/C5	3,82	4,40	3,80	8,10	7,60	6,40

Из анализа данных видно, что, несмотря на расхождение численных значений градиентов, полученных в результате испытаний и заявленных фирмой Agfa, они безошибочно попадают в классификацию по ISO 11699-1:2008 [13, 14].

Определение чувствительности пленки к излучению K_S

Чувствительность радиографической пленки – величина, обратная дозе излучения, которая при воздействии на эмульсионный слой пленки создает оптическую плотность, равную 2 Б. В международной системе стандартов ISO эту характеристику обозначают словом *speed* (англ. «скорость»). По мнению авторов, такой перевод не совсем адекватный, поэтому эту характеристику пленки традиционно называют «чувствительность к излучению» и определяют по характеристической кривой радиографической пленки, построенной в осях «логарифм дозы излучения–оптическая плотность» [$S(\lg D)$] (рис. 7). При оптической плотности $S=2$ Б находят значение логарифма дозы излучения

в точке C и определяют значение дозы излучения, которое соответствует $D=10^{\lg D}$. Чувствительность радиографической пленки к излучению получают из соотношения

$$K_s = \frac{1}{D} = \frac{1}{10^{\lg D}}.$$

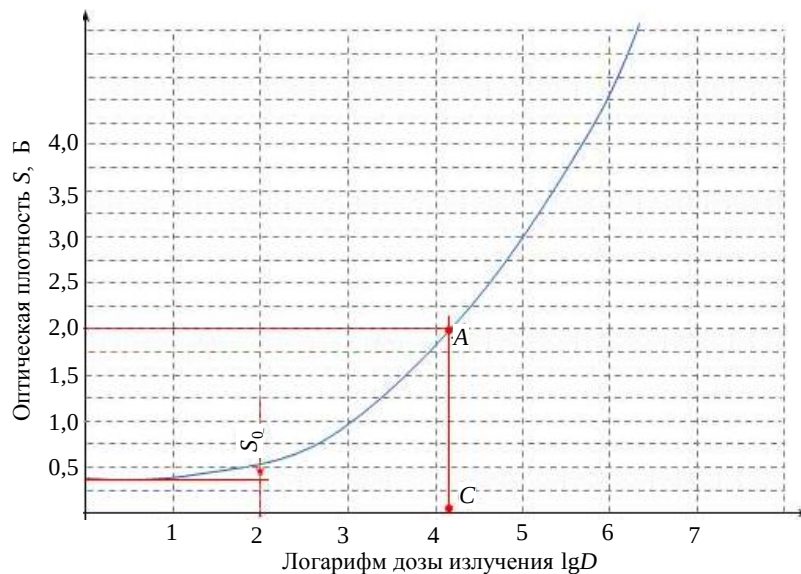


Рис. 7. Определение чувствительности радиографической пленки по характеристической кривой

Результаты определения чувствительности пленок к излучению представлены в табл. 4.

Таблица 4

Чувствительность радиографических пленок D4, D5, D7 к излучению

Тип радиографической пленки/ Класс пленочной системы	Значения чувствительности радиографических пленок к излучению	
	по результатам испытаний	заявленные фирмой-изготовителем
D4/C3	160	100
D5/C4	239	160
D7/C5	476	320

Расхождение значений характеристик радиографических пленок, полученных в результате проведенных испытаний, с аналогичными характеристиками, заявленными фирмой-изготовителем, несущественны, и классификация по ISO 11699-1:2008 сохраняется. Полное несовпадение возможно по причине того, что испытания проводили на разных типах рентгеновских аппаратов, у которых могут отличаться схема питания, толщина выходного окна и, как следствие, лучевая отдача.

Для более точного определения необходимы набор статистических данных и установление соответствия на 95%-ном доверительном интервале [15].

Заключения

1. В результате испытаний сенситометра построены характеристические кривые радиографических пленок D4, D5, D7, по которым определены их свойства в соответствии с регламентом ISO 11699-1:2008.

2. Установлено соответствие радиографических пленок D4, D5, D7 заявленным классам C3, C4, C5 по ISO 11699-1:2008.

3. Разработанный сенситометр может быть использован при испытании радиографических технических пленок по ISO 11699-1:2008 с целью определения их принадлежности к соответствующему классу.

Благодарность

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам ФГУП «ВИАМ» М.А. Далину и В.Ю. Чертищеву за неоценимую помощь в создании сенситометра, посредством которого проведены испытания радиографических пленок.

Библиографический список

1. ISO 11699-1:2008. Контроль неразрушающий. Рентгенографические пленки для промышленной радиографии. Часть 1. Классификация пленочных систем для промышленной радиографии. М.: Стандартиформ, 2009. 9 с.
2. ISO 11699-2:2018 Контроль за обработкой пленки посредством эталонных значений. М.: Стандартиформ, 2018. 10 с.
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. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
6. Макаров А.В. Радиографический контроль. Актуальные вопросы, оставшиеся без ответов // Неразрушающий контроль. Точка опоры. 2020. №1. С. 25.
7. Гнедин М.М., Шаблов С.В. Радиографический контроль. Требования по выбору радиографической пленки // В мире неразрушающего контроля. 2019. №2. С. 14–18.
8. Макаров А.В. Некоторые особенности использования ГОСТ 7512–82 и ГОСТ ISO 17636-1 при контроле трубопроводов // В мире неразрушающего контроля. 2019. №2. С. 22–24.
9. Косарина Е.И., Степанов А.В., Демидов А.А., Крупнина О.А., Турбин Е.М. Испытание радиографических пленок для определения возможности их применения для НК изделий авиационной техники // Вестник МГТУ им. Баумана. 2016. Т. 19. №2. С. 61–65.
10. Сорокин А.С., Галкин Д.И., Иванайский Е.А. Количественная оценка информативности радиографического контроля с помощью ROC-анализа // Контроль. Диагностика. 2020. №5. С. 4–11.
11. Косарина Е.И., Степанов А.В., Демидов А.А., Крупнина О.А. Сенситометр для технических радиографических пленок // Авиационные материалы и технологии. 2016. №3 (42). С. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-88-94.
12. Косарина Е.И., Крупнина О.А., Демидов А.А., Михайлова Н.А. Цифровое оптическое изображение и его зависимость от радиационного изображения при неразрушающем контроле методом цифровой рентгенографии // Авиационные материалы и технологии. 2019. №1 (54). С. 37–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-37-42.
13. Величко В.Я. Параметры качества радиографических изображений по новым стандартам ГОСТ ISO 17636-1-2:2017 // В мире неразрушающего контроля. 2018. №3. С. 46–55.
14. Смирнова Н.И. Новые ГОСТы по радиационному контролю. Росстандарт информирует // В мире неразрушающего контроля. 2019. №1. С. 28–29.
15. Чертищев В.Ю. Оценка вероятности обнаружения дефектов акустическими методами в зависимости от их размера в конструкциях из ПКМ для выходных данных контроля в виде бинарных величин // Авиационные материалы и технологии. 2018. №3 (52). С. 65–79. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-65-79.

УДК 620.193.8

*Е.А. Варченко¹, Е.Ю. Ветрова¹***ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ОБРАЗЦОВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ НАТУРНЫХ ИСПЫТАНИЙ В ГЕЛЕНДЖИКСКОЙ БУХТЕ. Часть 1**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-91-100

Основная цель работы – исследование влияния биологических и физико-химических факторов морской воды на изменение свойств металлических и неметаллических материалов в прибрежной зоне акватории Геленджикской бухты. В данной части статьи рассматривается биологическая составляющая исследования, дается качественная и количественная оценка биообрастателей материалов после сезонной (летней) экспозиции. Отдельно акцентируется внимание на отсутствии на сегодняшний день достоверных, простых и, главное, надежных экспериментальных методик, позволяющих однозначно выделить биологическую составляющую из общего коррозионного фона.

Ключевые слова: обрастание, натурная экспозиция, биологическая стойкость материалов, морские испытания.

*Е.А. Varchenko¹, E.Yu. Vetrova¹***RESEARCH OF THE BIOLOGICAL AND CORROSION RESISTANCE OF SAMPLES OF ALUMINUM ALLOY AFTER NATURAL TESTS IN THE GELENJIK BAY. Part 1**

The main goal in the formulation of this work was to study the influence of biological and physico-chemical factors of sea water on the change in the properties of metallic and nonmetallic materials in the coastal zone of the Gelendzhik Bay. In this part of the article, the biological component of this work is considered, a qualitative and quantitative assessment of biofouling materials after a seasonal (summer) exposure is given. Separately, attention is focused on the lack of reliable, simple and, most importantly, reliable experimental techniques to unambiguously distinguish the biological component from the general corrosion background.

Keywords: fouling, field exposure, biological stability of materials, marine tests.

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

Введение

Черное море на сегодняшний день достаточно изучено [1], однако до сих пор тема исследования процессов коррозии и биообрастания сооружений и объектов, эксплуатирующихся в данной акватории, не раскрыта. Все большее значение приобретает проблема обрастания фиксированных морских сооружений: платформ, причалов, эстакад, буев и пр.

Черное море имеет особое значение в стратегических планах России, реализация которых невозможна без «работоспособных» металлоконструкций судов, портовых и гидротехнических сооружений, оборудования, эксплуатирующихся в морской воде. Все эти объекты подвергаются биологическому обрастанию, что, в свою очередь, становится

причиной усиления коррозионных процессов металла в водной агрессивной среде [2, 3]. Решение проблем защиты от морского обрастания и коррозии требует комплексного, системного подхода, исследований, проводимых как в лабораторных, так и, что особенно важно, в натурных условиях [4–8].

В большинстве источников научно-технической литературы внимание акцентируется либо на анализе видового состава, количественных характеристик, пространственного распределения обрастателей, либо, наоборот, на оценке изменения характеристик материала после экспозиции в морской воде без учета влияния биологической составляющей. При проведении коррозионных исследований в такой многофакторной системе, как море, невозможно и неправильно рассматривать по отдельности традиционные факторы, имеющие физико-химическую природу, и не учитывать при этом существенный вклад, который вносит в коррозионные процессы биофактор. Но в настоящее время простых и надежных экспериментальных методик, позволяющих однозначно выделить биологическую составляющую из общего коррозионного фона, просто не существует [9]. Как следствие – результаты различных экспериментов не поддаются однозначному истолкованию и не могут быть сопоставлены.

Основной целью работы является исследование влияния биологических и физико-химических факторов морской воды на изменение свойств металлических и неметаллических материалов в прибрежной зоне акватории Геленджикской бухты (Черное море).

В данной части статьи рассматривается биологическая составляющая исследования, дается качественная и количественная оценка биообрастателей материалов после сезонной (летней) экспозиции в шести мониторинговых точках прибрежной зоны г. Геленджика. Во второй части статьи будет рассмотрено влияние биотических и абиотических факторов среды на обрастание и коррозию, проведен сравнительный анализ влияния биологических и физико-химических факторов на показатели скорости коррозии металлических образцов и их прочностные характеристики.

Под обрастанием обычно понимают совокупность микро- и макроорганизмов (в основном прикрепленных), поселившихся на поверхности твердых субстратов, находящихся достаточно длительное время в морских и пресных водах [10]. Некоторые ученые [11–14] рассматривают обрастание как поселение организмов только на субстратах антропогенного происхождения (гидротехнические сооружения, суда и т. д.). Соответствующее же поселение на естественных субстратах (скалы, камни и т. д.) – это бентос, и, по их мнению, принципиально отличается от обрастания. С экологической точки зрения такое деление совершенно необоснованно. Наблюдаемые различия обусловлены не происхождением субстратов, а условиями внешней среды, включая физико-химические характеристики этих субстратов.

В состав биоценозов на твердых субстратах входят как прикрепленные (обрастатели), так и подвижные формы, которые живут среди них и находят там убежище, пищу, место для нереста и т. д. Наиболее часто встречаемыми обрастателями являются двусторчатые моллюски, усоногие ракообразные, мшанки, гидроиды, полихеты, асцидии, кораллы, губки, водоросли, микроорганизмы. Подвижные виды обрастания представлены преимущественно моллюсками, полихетами, ракообразными, рыбами [15–17]. Биоценозы обрастания естественных и антропогенных субстратов служат источником расселительных стадий обрастателей для объектов, находящихся на расстоянии десятков, а нередко и сотен километров от этих субстратов.

Обычно морское обрастание делят на прибрежное и океаническое, которое в свою очередь можно разделить на пелагическое и глубоководное [10]. Однако изучение

именно прибрежного обрастания имеет наибольший практический смысл, так как большинство гидротехнических объектов размещено именно в данной зоне, и к тому же оно характеризуется наибольшим видовым разнообразием и возможностью образовывать огромную биомассу, количество которой в благоприятных условиях может превышать 300 кг на 1 м² субстрата [18].

На интенсивность процесса обрастания, помимо глубины погружения, влияют и другие факторы: географический район, время года, степень насыщенности кислородом среды обрастания, наличие в воде питательных веществ, соленость и pH воды, ее температура, загрязненность морского района, освещенность участков воды и т. д. Так, например, в Балтийском море за март–декабрь величина обрастания достигает всего 0,3 кг/м², в Каспийском море 30 кг/м², а в Атлантическом океане 100 кг/м² и более [19].

Хорошо известно [2], что обрастание ухудшает эксплуатационные характеристики судов (уменьшается скорость, возрастает мощность энергетической установки для сохранения первоначальной скорости), судовые и океанические приборы и аппаратура, подвергшиеся обрастанию, преждевременно выходят из строя или дают неверные показания. Однако очевидно, что явление обрастания проявляет себя не только как внешний поверхностный фактор, существенно уменьшающий скорость движения судна и повышающий расход топлива, но и прежде всего как внутренний глубинный фактор, способствующий многократному усилению коррозионных процессов на поверхности обшивки судна и гидротехнических сооружений, в свою очередь приводящих к активному снижению усталостной прочности конструкции [2].

В большинстве случаев на определенном этапе обрастание способствует интенсивности коррозионных процессов, так как неравномерное распределение обрастателей на металлической поверхности приводит к неоднородности поверхности металла, различной концентрации кислорода и, следовательно, возникновению электрохимической коррозии. Однако, например, обрастание объекта организмами с твердой оболочкой уменьшает коррозию [10], и только лишь после отмирания они стимулируют местное разрушение в виде оспин. Со временем площадь пораженных участков увеличивается и коррозионный процесс протекает быстрее. Коррозионные разрушения приобретают язвенный (питтинговый) характер [20].

Наиболее сильное обрастание происходит во время стоянки судов в портах либо на стационарных неподвижных гидротехнических сооружениях. На ходу обрастание незначительное, так как личинки многих организмов не могут прикрепляться к подводной поверхности, если скорость воды, омывающей эту поверхность, превышает один узел [20].

Материалы и методы

Для испытаний использовали образцы алюминиевого сплава АМг6 размером 180×180×2 мм и образцы бетонной плитки (тип цемента – портландцемент) в качестве контроля сравнения – образцы, максимально приближенные к природному субстрату. Металлические образцы фиксировали в кассетах в вертикальном положении, образцы бетонной плитки также экспонировались в вертикальном положении на глубине 1,0–1,5 м от поверхности воды.

Экспонирование проводили в течение трех летних месяцев. Испытательные стенды с образцами были размещены в четырех мониторинговых точках Геленджикской бухты и в двух точках прибрежной части открытого моря (рис. 1, точки 1–6).



Рис. 1. Мониторинговые точки 1–6

Во время проведения испытаний в определенных точках контролировались гидрологические (соленость, температура) и гидрохимические (рН, ионный состав) параметры морской воды. Результаты данных замеров приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

**Значения солености, температуры и рН морской воды в точках экспонирования
(средние за период экспозиции образцов)**

Условный номер точки экспонирования	Соленость, ‰	Температура, °С	рН
1	18,0	24,7	8,1
2	18,5	24,7	8,2
3	18,1	24,9	8,2
4	18,2	25,0	8,1
5	18,3	25,0	8,2
6	18,5	25,3	8,1

Таблица 2

**Ионный состав морской воды в точках экспонирования
(средние значения и диапазоны полученных значений за период экспозиции образцов)**

Условный номер точки экспонирования	Концентрация, мг/л				
	катионов			анионов	
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
1	<u>82–169</u> 131	<u>2181–4899</u> 3990	<u>241–647</u> 469	<u>5203–10650</u> 8787	<u>764–1419</u> 1201
2	<u>65–170</u> 130	<u>2608–5058</u> 4052	<u>282–622</u> 500	<u>5918–10890</u> 9396	<u>856–1487</u> 1277
3	<u>59–174</u> 137	<u>2113–4639</u> 3866	<u>224–620</u> 478	<u>4866–10650</u> 9112	<u>743–1491</u> 1238
4	<u>115–163</u> 146	<u>3076–4618</u> 4024	<u>365–615</u> 500	<u>8057–9971</u> 9280	<u>1166–1479</u> 1319
5	<u>113–160</u> 141	<u>3110–4730</u> 4008	<u>417–613</u> 491	<u>6614–10090</u> 9147	<u>947–1495</u> 1281
6	<u>109–152</u> 133	<u>3711–4139</u> 4000	<u>399–850</u> 499	<u>7842–12660</u> 9363	<u>1104–1616</u> 1305

Согласно данным научно-технической литературы [1], средняя соленость по всему объему Черного моря равна 21,96‰, в слое 0–300 м 20,26‰, в слое 400–2000 м

увеличивается до 22,26%. Результаты измерений, проводимых в ходе исследования, показали, что параметры солености в шести мониторинговых точках в акватории проведения испытаний оказались относительно стабильными и составили ~18,3‰.

Отдельно следует отметить немаловажную роль в осаждении, возможности закрепления на поверхности подводных объектов и развитии обрастателей такого параметра, как скорость течений. Во время проведения испытаний данный параметр отдельно не измерялся, однако, согласно Лоции Черного моря, а также данным научно-технической литературы [20–22], выделяют три характерные области с различным режимом течений:

- прибрежную область: очень изменчивый характер течений, скорость до 20–30 см/с;
- зону основного Черноморского течения: имеет струйный характер, ширина до 40–80 км, скорость 40–50 см/с, достигает значений 1–1,5 м/с;
- область открытого моря: скорости течений монотонно уменьшаются от периферии к центру, не превышая 5–15 см/с.

На основе данных измерений на автономных буйковых станциях (АБС) у побережья, по оценкам сезонного хода скорости течения, сезонный минимум относят к началу лета (май–июнь), а максимум – к декабрю–январю [23]. Ввиду того, что экспонирование образцов проводилось в прибрежной зоне, можно сделать вывод, что во время испытаний скорость прибрежного течения была незначительной, что способствовало осаждению и закреплению биообрастателей на поверхности образцов.

Количественную оценку результатов испытаний материалов проводили по развитию процессов обрастания. Степень обрастания оценивали по измерению площади оброста, определяемой при помощи трафарета, наложенного на образец, и подсчетом обросших квадратов. Массу оброста оценивали гравиметрическим методом.

Результаты и обсуждения

Результаты исследований образцов после трех месяцев экспонирования в шести мониторинговых точках показали, что наибольшая масса биообрастателей на единицу площади отмечается на образцах обоих материалов, экспонировавшихся в районе мониторинговой точки 4, и составляет 529,01 и 1607,00 г/м² соответственно, степень биообрастания обоих образцов – 100% (рис. 2).

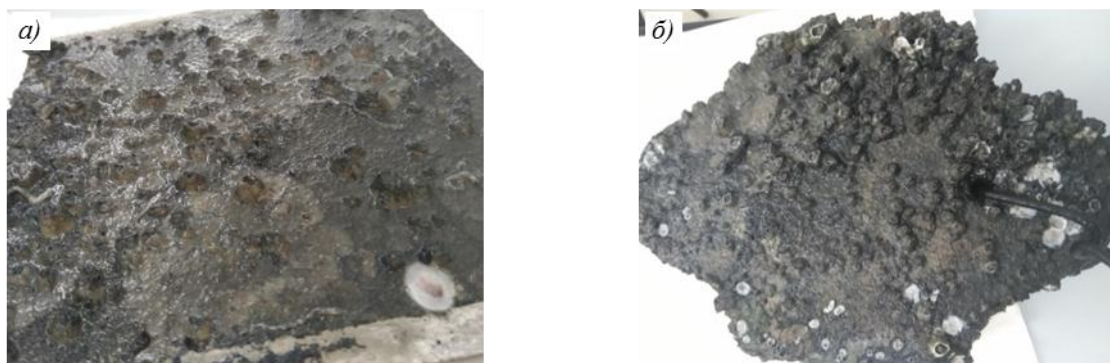


Рис. 2. Образцы металлической пластины (а) и бетонной плиты (б) после трех месяцев экспонирования в районе мониторинговой точки 4

В мониторинговых точках 2 и 3 масса биообрастателей металлических пластин превышает массу обрастателей, снятых с бетонных плит, в 3,1 и 1,5 раза соответственно (рис. 3). Степень обрастания обоих видов образцов после экспозиции в точке 2 одинаковая и составляет 85%, после экспозиции в точке 3 степень обрастания металлического образца составляет 100%, бетонного – 80%.

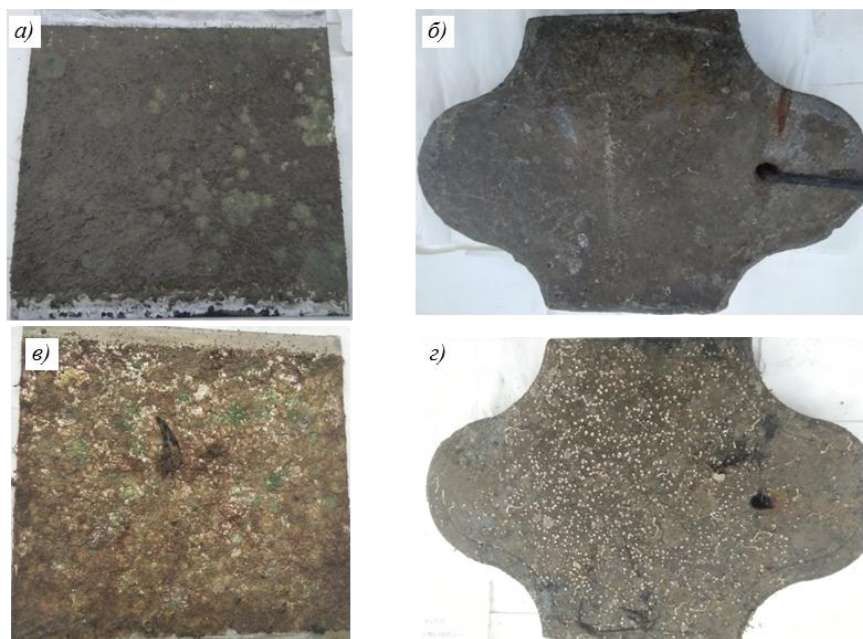


Рис. 3. Образцы металлической пластины (а, в) и бетонной плиты (б, г) после трех месяцев экспонирования в районе мониторинговых точек 3 (а, б) и 2 (в, г)

В точке экспонирования 5 и масса, и степень обрастания металлических и бетонных образцов оказались одинаковыми и составили $116,44 \text{ г/м}^2$ (металлическая пластина) и $115,37 \text{ г/м}^2$ (бетонная плита) со 100% обрастанием поверхности (рис. 4).

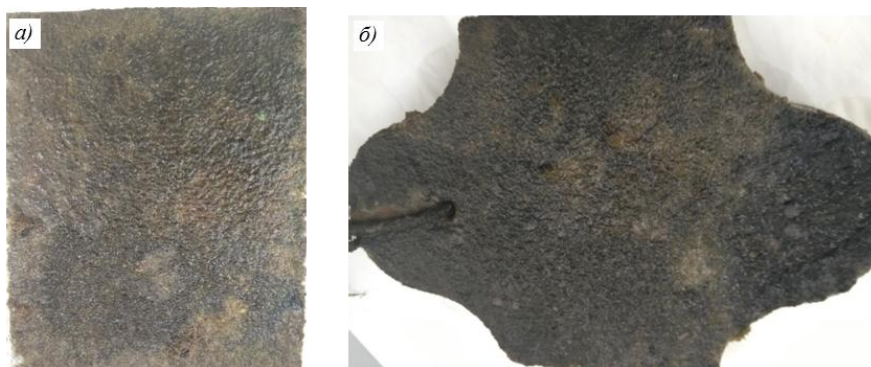


Рис. 4. Образцы металлической пластины (а) и бетонной плиты (б) после трех месяцев экспонирования в районе мониторинговой точки 5

При оценке образцов после экспозиции в открытом море (точки 6 и 1) установлено, что масса биообрастателей бетонных плит превышает массу обрастателей, снятых с металлических пластин, в 1,3 и 1,5 раза соответственно, в то время как площадь обрастания бетонных плит меньше и составляет 85%, металлической пластины – 100%. Однако объективная оценка степени и массы обрастателей металлической пластины, экспонировавшейся в акватории мониторинговой точки 6, затруднена, так как с одной стороны образца около 40% поверхности стесано (предположительно, при ударе о пирс во время шторма) (рис. 5).

В результате микроскопического анализа выявлено, что наибольшее видовое разнообразие обрастателей представлено на образцах обоих типов, экспонировавшихся в районе точки 5. Обнаружены зообентосные организмы типа *Bryozoa*, а также представители рода усконогих раков *Balanus improvises*; на мшанках молодь двустворчатых моллюсков из семейства *Mytilidae* – мидии *Mytilus galloprovincialis*; рачки отряда

Amphipoda; известковые домики представителей семейства *Serpulidae*, а также представители семейства *Nereidae*. Среди фитобентосных организмов, выделенных с образцов в данной точке, наиболее широко представлены водоросли *Cystoseira sp.*, *Gelidium sp.*, *Ulva intestinalis*, *Zostera sp.*, *Cladophora sp.* (рис. 6).

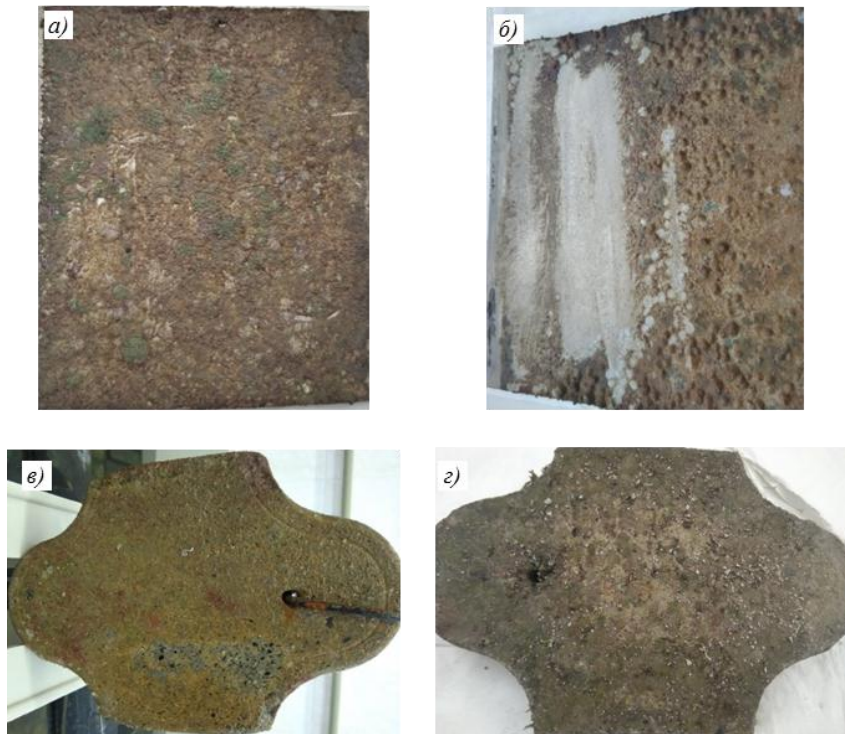


Рис. 5. Образцы после трех месяцев экспонирования: металлической пластины в мониторинговой точке 6 (а, б) и бетонных плит в районе мониторинговых точек 6 (в) и 1 (з)

На образцах после экспонирования в районе мониторинговой точки 4 идентификация фитобентосных организмов крайне затруднена ввиду покрытия образцов плотным черным налетом, обладающим резким запахом (предположительно, осаждение горючесмазочных материалов – данный район является местом пристани теплоходов и катеров).

Отдельно следует отметить так называемые косвенные индикаторы загрязнения воды, например *Balanus improvises*, которые играют важную роль биофильтра и выполняют функцию очистки воды от взвесей [25], и представителей типа *Bryozoa*, которые развиваются преимущественно в чистой теплой воде, обогащенной растворенным кислородом [26]. Так, наибольшее развитие *Balanus improvises* на образцах (и на металлических пластинах, и на бетонных плитах), по сравнению с образцами с других мест экспозиции, зафиксировано в точке 4, что вполне закономерно свидетельствует о загрязнении воды ввиду близости морского порта и места швартовки кораблей. Отмечено доминирование мшанок (тип *Bryozoa*) на металлических образцах после экспозиции в точке 2, а также значительное развитие данных организмов на образцах, экспонировавшихся в открытом море (мониторинговые точки 1 и 6).

Примерно одинаковое видовое разнообразие представлено на образцах, экспонировавшихся в точках 1, 3, 5 и 6: доминирующий зообентос представлен типом *Bryozoa*, также встречаются молодь мидий *Mytilus galloprovincialis*, рачки отряда *Amphipoda*, известковые домики представителей семейства *Serpulidae*. Среди фитобентосных организмов наиболее широко представлены *Cystoseira sp.*, *Gelidium sp.* и *Cladophora sp.* (рис. 7).

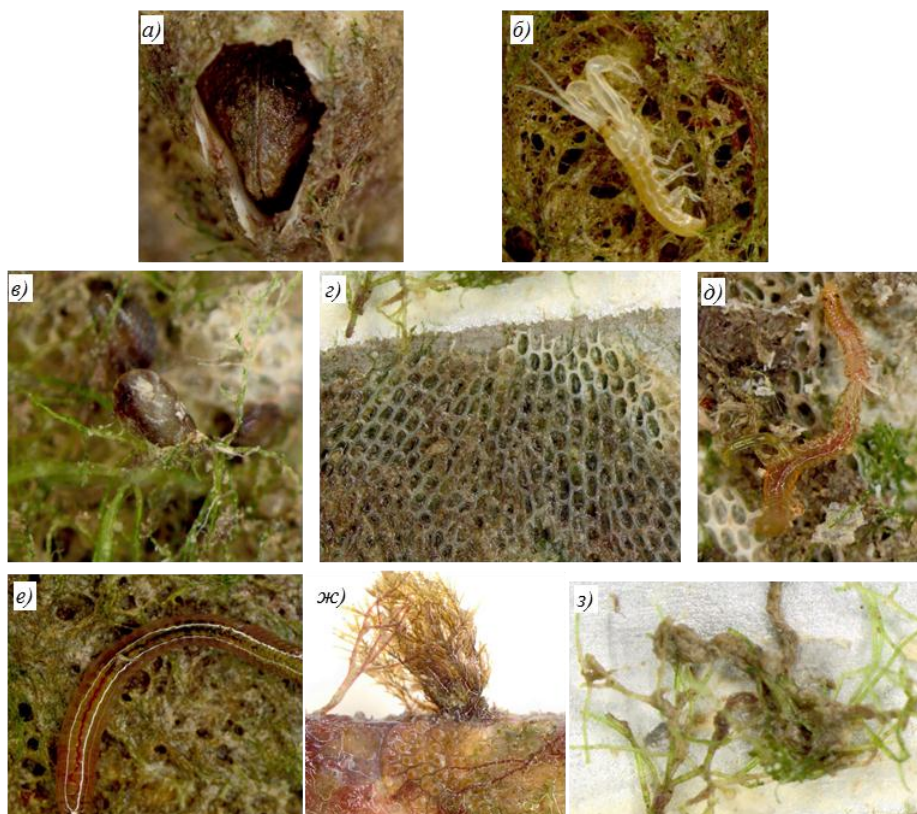


Рис. 6. Зообентосные организмы, выделенные с образцов, экспонирующихся три месяца в районе точки 5:

а – *Balanus improvises*; б – рачки отряда *Amphipoda*; в – *Mytilus galloprovincialis*; г – мшанки (тип *Bryozoa*); д, е – представители семейства *Nereidae*; ж – *Gelidium sp.*; з – *Cladophora sp.*

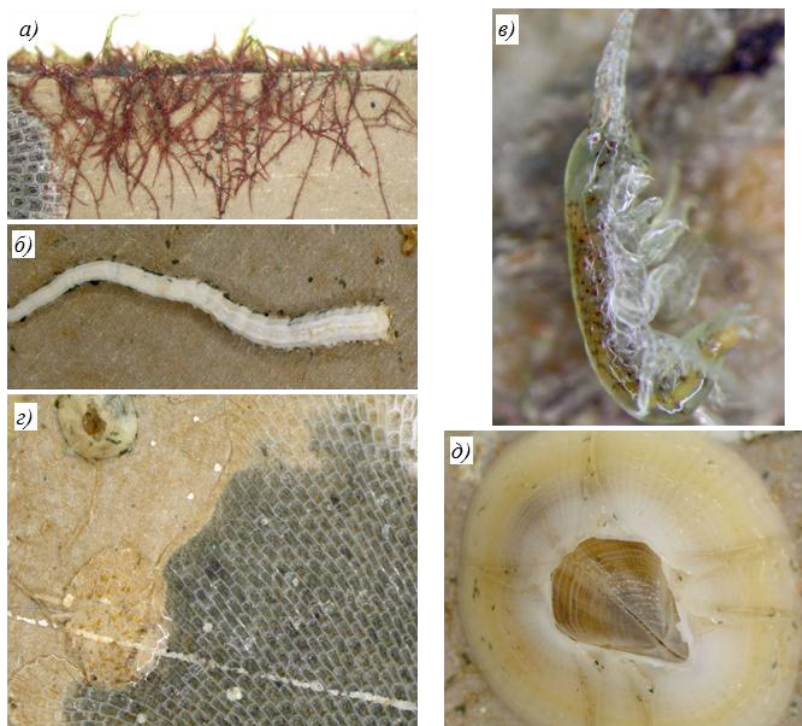


Рис. 7. Наиболее широко представленные обрастатели образцов металлических пластин и бетонных плит в точках экспонирования 1, 3, 5 и 6:

а – *Gelidium sp.*; б – известковые домики представителей семейства *Serpulidae*; в – рачки отряда *Amphipoda*; г – мшанки (тип *Bryozoa*); д – *Balanus improvises*

Заключения

В результате проведенной количественной и качественной оценки биообрастателей образцов двух типов материала (алюминиевого сплава и бетонной плиты) в течение трех летних месяцев в шести мониторинговых точках Геленджикской бухты (две точки – открытое море) установлено:

– наибольшая масса биообрастателей на единицу площади отмечается на образцах обоих материалов, экспонировавшихся в районе мониторинговой точки 4 и составляет 529,01 и 1607,00 г/м² соответственно, степень биообрастания обоих образцов – 100%; наименьшая масса обрастания отмечена в точке 2 и составляет для металлического и бетонного образцов 89,2 и 59,2 г/м² соответственно, степень биообрастания при этом – 85%;

– среди организмов, выделенных с образцов, наиболее широко представлены следующие: зообентосные организмы типа *Bryozoa*, представители рода усоногих раков *Balanus improvises*, на мшанках молодь двустворчатых моллюсков из семейства *Mytilidae* – мидии *Mytilus galloprovincialis*; рачки отряда *Amphipoda*; известковые домики представителей семейства *Serpulidae*, а также представители семейства *Nereidae*; среди фитобентосных организмов – *Cystoseira sp.*, *Gelidium sp.*, *Ulva intestinalis*, *Zostera sp.*, *Cladophora sp.*

По результатам развития так называемых косвенных индикаторов загрязнения *Balanus improvises* (индикаторы грязной воды) и организмов типа *Bryozoa* (индикаторы чистой воды) можно сделать вывод о наиболее загрязненной точке бухты в период исследования (точка 4) и выделить точки с наибольшей чистотой воды (точки 1, 2 и 6).

Анализ гидрологических и гидрохимических (соленость, температура, pH, ионный состав) параметров морской воды в точках проведения испытаний показал, что существенных различий в значениях, способных оказать влияние на развитие биоорганизмов, не выявлено.

Библиографический список

1. Иванов В.А., Белокопытов В.Н. Океанография Черного моря / НАН Украины, Морской гидрофизический институт. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. 212 с.
2. Михеев А.И. Влияние обрастания и низких температур на безопасную эксплуатацию судов // Водный транспорт. 2013. Вып. 3. С. 56–61.
3. Шкабара Н.А. Эколого-технологическое изучение покрытия барьерного типа для защиты от коррозии и морского обрастания нефтегазопроводов, плавучих средств и портовых сооружений (на примере Геленджикской бухты): автореф. дис. ... канд. техн. наук. Краснодар, 2015. 113 с.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
6. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
7. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
8. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.

9. Леонов В.В., Денисова О.А. Электрохимический метод исследования процессов микробной коррозии // *Электротехнические и информационные комплексы и системы*. 2016. Т. 12. №4. С. 111–118.
10. Карпов В., Ковальчук Ю., Ильин И., Полтаруха О. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии. М.: Т-во науч. изданий КМК, 2007. 152 с.
11. Резниченко О.Г., Солдатова И.Н., Цихон-Луканина Е.А. Обрастание в Мировом океане // *Зоология беспозвоночных. Итоги науки и техники*. М.: ВИНТИ, 1976. Т. 4. 120 с.
12. Ошурков В.В. Динамика и структуры некоторых сообществ обрастания и бентоса Белого моря // *Экология обрастания в Белом море*. Л.: Зоол. ин-т АН СССР, 1985. С. 44–59.
13. Люблинский Е.Я., Якубенко А.Р. Стратегия и тактика защиты от морского обрастания // *Доклады Всесоюз. науч.-техн. конф. «Защита судов и технических средств от обрастания»*. Л.: Судостроение, 1990. С. 5–16.
14. Звягинцев А.Ю. Морское обрастание в северо-западной части Тихого океана. Владивосток: Дальнаука, 2005. 432 с.
15. Морское обрастание и борьба с ним / пер. с англ. Е.В. Александровой и др.; под ред. В.Н. Никитина, Н.И. Тарасова. М.: Воениздат, 1957. 502 с.
16. Зевина Г.Б. Биология морского обрастания. М.: МГУ, 1994. 134 с.
17. Ильин И.Н. Экология океанического обрастания в пелагиали. М.: Т-во научных изданий КМК, 2007. С. 42–68.
18. Бочаров Б.В., Зевина Г.Б., Ильин И.Н. и др. Обрастание в южной части Вьетнама // *Биоповреждения, обрастание и защита от него*. М.: Наука, 1996. С. 37–39.
19. Григорьева Н.Д., Даниловская Л.П., Таланова Э.И. Коррозия металлов и судовых конструкций: метод. указания. СПб.: ИЦ СПбГМТУ, 2005. С. 32.
20. Петрова Н.Е., Баева Л.С. Биокоррозия корпусов судов // *Вестник МГТУ*. 2006. Т. 9. №5. С. 890–892.
21. Филиппов Д.М. Циркуляция и структура вод Черного моря. М.: Наука, 1968. 136 с.
22. Блатов А.С., Булгаков Н.П., Иванов В.А. и др. Изменчивость гидрофизических полей Черного моря. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 239 с.
23. Блатов А.С., Косарев А.Н., Тужилкин В.С. Изменчивость гидрологической структуры вод Черного моря и ее связь с внешними факторами // *Водные ресурсы*. 1980. №6. С. 71–82.
24. Овчинников И.М., Титов В.Б., Кривошея В.Г. Новые данные о временной изменчивости течений по результатам многолетних измерений со стабилизированного буя на шельфе Черного моря // *Доклады АН СССР*. 1986. Т. 286. №5. С. 1250–1254.
25. Петров К.М. Фитобентос как индикатор состояния акватории Апшеронского архипелага (Каспийское море) // *Advances in Biology & Earth Sciences*. 2018. Vol. 3. No. 2. P. 140–151.
26. Гонтарь В.И. Жизненные стратегии мшанок в сообществах перифитона // *Материалы Всерос. конф. с междунар. участием «Физиологические, биохимические и молекулярно-генетические механизмы адаптаций гидробионтов»*. Борок, 2012. С. 105–110.

УДК 614.841.345:629.7.042.2

С.Л. Барботько¹, О.С. Вольный¹, М.М. Боченков¹

**АНАЛИЗ ПРЕДЛОЖЕНИЙ ФЕДЕРАЛЬНОЙ
АВИАЦИОННОЙ АДМИНИСТРАЦИИ США
ПО РЕФОРМИРОВАНИЮ АВИАЦИОННЫХ НОРМ
В ЧАСТИ, КАСАЮЩЕЙСЯ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
ПРИМЕНЯЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-101-117

Рассмотрен проект Федеральной авиационной администрации США по внесению изменений в текст авиационных норм в части, касающейся требований по пожаро-безопасности. В предлагаемом комплекте документов запланировано существенное изменение предъявляемых требований и используемых методов испытаний. После принятия в действие этой поправки для сертификации новых марок отечественной авиационной техники на соответствие зарубежным авиационным нормам, а также для создания конкурентоспособных материалов необходимо развитие отечественной испытательной базы для проведения огневых испытаний.

Ключевые слова: авиационные нормы, пожарная безопасность, методы испытаний, Федеральная авиационная администрация США, проекты изменений норм.

S.L. Barbotko¹, O.S. Volnyj¹, M.M. Bochenkov¹

**ANALYSIS OF THE US FEDERAL AVIATION
ADMINISTRATION PROPOSALS FOR THE REFORM
OF AVIATION STANDARDS REGARDING
THE FIRE SAFETY OF USED MATERIALS (review)**

A draft of the US Federal Aviation Administration on amendments to the text of aviation standards regarding fire safety requirements is considered. In the proposed set of documents, a significant change in the requirements and the test methods used is planned. After the adoption of this amendment, in order to certify new brands of domestic aviation equipment for compliance with foreign aviation standards, as well as to create competitive materials, it is necessary to develop a domestic testing base for conducting fire tests.

Keywords: airworthiness regulations, fire safety, test methods, Federal Aviation Administration, proposed rulemaking.

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

Безопасность полетов на воздушном судне, по сравнению с безопасностью передвижения на других видах транспортных средств, находится на высоком уровне. Однако полностью исключить возможность гибели людей в случае возникновения аварийных ситуаций не представляется возможным. Одной из причин появления аварийных ситуаций или фактором, сопутствующим при их возникновении, является пожар [1–4]. Так, например, возгорание топлива из пробитого кессона при аварийной посадке самолета Сухой Суперджет-100 (RRJ-95B) и развитие мощного внешнего и внутреннего пожара привели к гибели более 50% пассажиров [5].

Требования по пожарной безопасности материалов, применяемых в конструкции или отделке авиационной техники, введены более 50 лет назад, но они постоянно совершенствуются [6]. Необходимость их развития определяется созданием новых материалов, удовлетворяющих более жестким требованиям, получением новых знаний о закономерностях процессов горения и методах повышения пожарной безопасности, а также количественным и качественным изменением используемых материалов.

За последние десятилетия произошли существенные изменения и в спектре применяемых материалов для изготовления конструкций авиационной техники, и в разнообразии перевозимых грузов. Так, например, в конструкции самолета В-787 >50% (по массе) (до 80% (объемн.)) приходится на полимерные композиционные материалы (ПКМ), общая масса которых составляет >50 тонн [7, 8]. В современных отечественных самолетах также растет доля используемых полимеров и создаются в свою очередь новые, более совершенные материалы [9–13].

До настоящего времени пожарная безопасность внешнего контура (фюзеляж, крыло, киль, стабилизаторы и т. п.) никак не нормировалась. Однако в современных самолетах существенно выросли количество и мощность электрогенерирующих, электропотребляющих и аккумулирующих устройств, неполадки с которыми приводят к возникновению аварийных ситуаций и являются основными причинами пожаров во время полета [14, 15]. Возгорание литиевых источников тока происходит в среднем один раз в 10 дней, и количество таких случаев растет год от года [16]. Применение литиевых источников тока в различных бытовых предметах, перевозимых в качестве груза или багажа, также является одним из опасных факторов несанкционированного воспламенения [17].

Ранее были рассмотрены основные направления работ отечественных и зарубежных исследователей по направлению пожарной безопасности авиационных материалов [18, 19] и методов огневых испытаний [6, 20–22]. Одна из важных составляющих этой деятельности – разработка предложений по совершенствованию нормативных документов, регламентирующих пожаробезопасность применяемых материалов, методической и экспериментальной базы для проведения испытаний. На конференциях и совещаниях, проводимых под руководством Федеральной авиационной администрации США (FAA), неоднократно рассматривался вопрос о необходимости внесения изменений в действующие нормативные документы [23, 24].

Результатом выполненных специалистами Технического центра FAA работ является комплекс документов, состоящий из новой редакции Справочника по методам испытаний материалов авиационного назначения (далее – Справочник) [25], проекта поправки в авиационные нормы и девяти проектов рекомендательных циркуляров, которые и будут рассмотрены ниже.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.2. «Квалификация и исследования материалов» стратегического направления 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов и неразрушающий контроль» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [26, 27].

Краткий анализ действующих авиационных норм

История развития отечественных и зарубежных авиационных норм в части предъявляемых требований по пожарной безопасности подробно рассмотрена в работах [6, 28].

Первая попытка ввести ограничения по горючести (скорости распространения пламени по горизонтально расположенному образцу) материалов предпринята в США в 1948 г. В 1964 г. FAA введены новые авиационные правила, в том числе изменяющие требования по ограничению горючести (стойкости к воспламенению) и огнестойкости

[29]. Аналогичные нормы в СССР были приняты в 1974 г. [30]. Фактически эти требования предписывали применение наиболее пожаробезопасных материалов из существующих, но без учета возможных типов пожаров – используемые материалы обеспечивали стойкость к отсутствию длительного горения только от малокалорийных источников воспламенения (спички, сигареты). Но начиная с 1984 г. ситуация существенно меняется – в СССР выпущена третья редакция авиационных норм, включающих требования по ограничению дымообразования и токсичности продуктов горения [31], а в США введены нормы по ограничению воспламеняемости подушек пассажирских кресел.

Так как в случае пожара наибольшее количество людей подвергаются опасности в больших самолетах (самолеты транспортной категории), наиболее жесткие требования по пожарной безопасности предъявляются к материалам, используемым именно на таком виде авиационной техники. Федеральная авиационная администрация США в течение 20 лет (1984–2003 гг.) периодически пересматривала нормативные документы и вводила комплекс новых требований, касающихся больших поверхностей (панелей) пассажирского (§ 25.853) и багажно-грузового отсеков (БГО) (§ 25.855), а также тепловой и звуковой (акустической) изоляции (ТЗИ) (§ 25.856), материалов электротехнического назначения – EWIS (§ 25.1713). Аналогичные требования включены и в отечественную редакцию части 25 Авиационных правил [32], максимально гармонизированных с зарубежными нормами. Требования по пожарной безопасности применяемых материалов, наряду с подробным описанием методов испытаний, включены в Части II–VII Приложения F авиационных норм [32–34].

Кроме этих требований по пожарной безопасности, непосредственно предъявляемых в § 25.853, 25.855 и 25.856 и описанных в Частях I–VII Приложения F, есть еще и другие. Как правило, это требования по огнестойкости или огнестойкости материалов (конструктивных элементов), применяемых в пожароопасных зонах. Существуют также требования, хотя они непосредственно и не описаны в Авиационных правилах, по стойкости материалов спасательных надувных конструкций к воздействию теплового потока.

Фактически во всех вышеперечисленных требованиях уже введены различия между разными видами пожарной опасности (в случае возникновения пожара во время полета и наземного пожара в результате аварии), но существование большого количества методов испытаний затруднило идентификацию, какой именно метод испытаний для материала какого назначения (функциональной зоны) должен применяться. Кроме того, наибольшие опасения в случае пожара во время полета представляют случаи воспламенения в так называемых «труднодоступных зонах», куда во время полета доступ членов экипажа с огнетушителем затруднен или невозможен, а именно в таких местах и регистрируется наибольшее количество возгораний [16].

Планируемые изменения по параграфам авиационных норм

Более пяти лет назад Федеральная авиационная администрация США приняла решение, что необходим новый подход к структуре требований по пожарной безопасности. Поскольку поправки к правилам с 1980-х гг. основывались фактически на оценке типа пожара, но не были структурированы таким образом в авиационных нормах, FAA определила, что требования должны соответствовать типу пожара, который может угрожать самолету. Однако из-за значительного масштаба рассматриваемых изменений FAA поручила разработать предложенный подход и дать рекомендации по совершенствованию авиационных норм Консультативному комитету по нормотворчеству в авиации (Aviation Rulemaking Advisory Committee – ARAC). Тот поручил эту задачу Рабочей группе по воспламеняемости материалов (Materials Flammability Working Group – MFWG). Предложенную концепцию MFWG рассмотрела

и в октябре 2015 г. рекомендовала принять ее вместе с несколькими соответствующими консультативными циркулярами (Advisory Circular – AC). Рабочая группа также подняла несколько вопросов, которые требовали разрешения FAA по разработке правил, включая рассмотрение утвержденного списка материалов, наличие консультативных материалов и средств для устранения так называемых «мошеннических сбоев» – способов «обхода» требований.

Текст проекта и обоснование планируемых к внесению в авиационные нормы изменений приведены в выпуске Федерального регистра США [35]. В обеспечение работы с измененными нормами FAA также подготовила проекты шести новых и трех пересмотренных циркуляров, опубликованных одновременно с проектом [36–44], и предложила внести изменения в некоторые параграфы правил летной годности, касающиеся противопожарной защиты внутренних отсеков на самолетах транспортной категории. Предложенная к рассмотрению поправка устранил, изменит или введет некоторые новые требования по воспламеняемости и противопожарной защите, приведенные в части 25 раздела 14 Кодекса федеральных правил (14 CFR). Указанные изменения будут организовывать требования в зависимости от типа пожара: в полете (в доступной или недоступной зоне) или после аварии, а не основывать их в зависимости от состава материала или функции детали.

Федеральная авиационная администрация США также предложила преобразовать методы испытаний, описанные в Приложении F к части 25 авиационных норм, из обязательных правил в справочные инструкции и добавить таблицу, показывающую возможность исключения некоторых видов испытаний, когда к данному материалу (конструктивному элементу) одновременно применяется более жесткий вид испытаний.

Предлагаемый текст § 25.853 из проекта поправки приведен ниже (перевод цитируемых фрагментов здесь и далее выполнен авторами).

§ 25.853 Детали интерьера и комплектующие противопожарной защиты.

(а) *Общее.* Каждая деталь, компонент и сборка должны защищать самолет и его пассажиров от угрозы пожара в полете и после аварии. Для целей этого параграфа деталь, узел или элемент самолета – это та часть, которая расположена внутри него, включая фюзеляж.

(b) *Испытания.* За исключением случаев, предусмотренных в пункте (е) этого параграфа, Заявитель должен провести испытания, чтобы показать соответствие использованных материалов требованиям соответствующих пунктов (с) и (d). За исключением случаев, предусмотренных в пункте (с)(1)(ii) этого параграфа, для любых испытаний, используемых для подтверждения соответствия, Заявитель должен использовать набор, состоящий как минимум из трех образцов.

(с) *Требования в полете.* В случае пожара в полете каждая деталь, компонент и сборка должны иметь характеристики воспламеняемости с минимальным уровнем опасности для пассажиров и не препятствующие продолжению безопасного полета и посадки самолета.

(1) *Доступные области.*

(i) Каждая деталь, компонент и узел, которые доступны летному экипажу во время полета, должны быть самозатухающими при воздействии небольшого пламени.

(ii) Каждая емкость, используемая для утилизации легковоспламеняющихся отходов, должна быть полностью закрыта, изготовлена из материалов, которые противостоят проникновению пламени от небольшого источника возгорания, и сдерживать пожары, которые могут произойти в ней при нормальном использовании. По крайней мере, одно испытание должно показать способность сосуда удерживать эти пожары при всех возможных условиях износа, перекаса и вентиляции, ожидаемых при эксплуатации.

(iii) Каждая облицовка потолка и боковины грузового отсека класса В должна выдерживать проникновение небольшого пламени.

(2) *Недоступные области.*

(i) Каждая широко используемая часть самолета, компонент и узел, недоступные летному экипажу во время полета, но которые могут подвергаться пожару в полете, не должны способствовать распространению самого большого пожара, непосредственно не представляющего опасности для самолета.

(ii) Каждый потолочный и боковой вкладыши грузового отсека класса F, если они установлены в соответствии с требованиями пункта (b)(2) § 25.855, и грузового отсека класса C должны противостоять проникновению огня из этого отсека и защищать структуры самолета и критические системы от воздействия огня.

(iii) Каждая потолочная и боковая панели грузового отсека класса E должны противостоять проникновению пожара в этот отсек и защищать конструкцию самолета и критические системы от воздействия пожара, если в конструкции не предусмотрено иное средство, кроме панели, защищающей конструкцию самолета и критические системы от воздействия пожара.

(iv) Облицовка пола грузового отсека любого класса и любая облицовка потолка и боковых стенок грузового отсека класса E должны противостоять проникновению небольшого пламени.

(v) Все другие детали, компоненты и узлы, которые недоступны летному экипажу во время полета, должны быть самозатухающими при воздействии небольшого пламени или электрической дуги.

(d) *Требования после аварии.* Во время топливного пожара после аварии свойства воспламеняемости каждой детали, компонента и сборки должны быть такими, чтобы обеспечивались условия выживаемости пассажиров в салоне в течение времени, достаточного для эвакуации.

(1) Для самолетов с вместимостью 19 пассажиров и менее каждая большая поверхность в пассажирском салоне должна быть самозатухающей при воздействии небольшого пламени в течение не менее 60 секунд.

(2) Для самолетов с вместимостью 20 пассажиров и более каждая большая поверхность в пассажирском салоне должна обладать такими характеристиками, чтобы противостоять топливному пожару после аварии, который проник в фюзеляж, за исключением некоторых поверхностей.

(i) Большая поверхность, ни одна часть которой не превышает 15 дюймов над полом, необязательно должна соответствовать пункту (d)(2) настоящего параграфа, если она расположена таким образом, что на нее не будет оказываться непосредственное воздействие пожара в результате аварии.

(ii) Большая поверхность во внутренней части отсека, кроме грузового или багажного отсеков, необязательно должна соответствовать пункту (d)(2) настоящего параграфа, если внутренняя часть отсека изолирована от основной пассажирской кабины дверцами или аналогичным оборудованием. Это означает, что данная поверхность обычно закрыта во время руления, взлета и посадки воздушного судна.

(3) Каждое кресло, используемое для пассажира и состоящее из сиденья и спинки, должно противостоять топливному пожару, возникшему после аварии, который попал в самолет, и не должно способствовать распространению огня.

(4) В дополнение к сопротивлению топливному пожару, возникшему после аварии и попавшему внутрь самолета, каждый компонент из легковоспламеняющегося металла должен легко затухать.

(5) Конструкция всех систем эвакуации должна обеспечивать их бесперебойную работу в условиях эвакуации, когда они подвергаются воздействию лучистого тепла от наземного пожара после аварии.

e) *Исключения.* Деталь, компонент и сборка не требуют испытаний на соответствие требованиям, указанным в пунктах (c) или (d) настоящего параграфа, если они соответствуют критериям хотя бы одного из следующих классов.

(1) Класс 1. Детали, узлы и элементы, каждый из которых помещается в куб размером по два дюйма с каждой стороны и достаточно отделен от того же типа детали, элемента или узла, чтобы в совокупности они не распространяли огонь.

(2) Класс 2. Детали, узлы и элементы, которые не используются широко, изготовлены из самозатухающих материалов и индивидуально не превышают объем 113 кубических дюймов, имеют открытую площадь поверхности, не превышающую 200 квадратных дюймов, и не распространяют пламя вертикально.

(3) Класс 3. Детали, узлы и элементы, которые Заявители могут продемонстрировать с помощью метода, приемлемого для Администратора, с размером, конструкцией или местоположением, имеющими характеристики по воспламеняемости, не угрожающие самолету или его пассажирам.

(4) Класс 4. Детали, узлы и элементы, которые важны для безопасности самолета, его пассажиров или функциональных возможностей воздушного судна и не могут быть разумно изготовлены из менее легковоспламеняющегося материала без ущерба для целостности или функциональности этой детали, узла или элемента.

(5) Класс 5. Детали, узлы и элементы, которые успешно удовлетворяют одному или нескольким альтернативным требованиям, включая любые применимые условия, изложенные в Приложении F к части 25.

В § 25.855 только пункты (c) и (d) касаются требований по пожарной безопасности. Приведем их следующую планируемую редакцию.

§ 25.855 Грузовые или багажные отделения.

...

(с) Компоненты грузового отсека должны соответствовать применимым положениям § 25.853.

(d) Все другие материалы, используемые в конструкции грузового или багажного отсеков, кроме материалов, полностью расположенных внутри грузового или багажного отсеков класса С, должны быть самозатухающими при воздействии небольшого пламени.

Параграф 25.856 планируется изменить следующим образом.

§ 25.856 Тепло/акустические изоляционные материалы.

(a) Все теплоизоляционные и звукоизоляционные материалы, установленные в труднодоступных местах фюзеляжа, должны соответствовать пункту (с)(2)(i) § 25.853, если только это не соответствует одному из исключений в пункте (е) указанного параграфа.

(b) Для самолетов с вместимостью 20 пассажиров и более все тепло/акустические изоляционные материалы, установленные в нижней половине фюзеляжа самолета, должны противостоять проникновению топлива после пожара и обеспечивать выживаемость пассажиров и членов экипажа в течение как минимум 5 минут в обитаемой части самолета, если только Заявитель не предоставит эквивалентные средства защиты от проникновения огня после аварии. Это требование не применяется к тепло/акустическим изоляционным матам, которые, по мнению Администратора, не повлияют на сопротивление проникновению огня. Для целей настоящего пункта в термин «тепло/акустические изоляционные материалы» включены также и средства крепления материалов к фюзеляжу.

Кроме того, планируется внесение изменений в пункты 12 и 14 Специального федерального регламента №109.

...

12. Материалы для отсеков салона. Заявитель должен соблюдать применимые положения § 25.853, за исключением того, что демонстрация соответствия пункту (d)(2) указанного параграфа не требуется, если Заявитель может доказать путем испытания или сочетания испытания и анализа, что максимальное время для эвакуации всех пассажиров не превышает 45 секунд при условиях, указанных в Приложении J к части 25.

14...

(е) Поверхность камбуза, окружающего варочную панель, которая может подвергнуться воздействию огня непосредственно на поверхности варочной панели или в посуде на варочной панели, должна быть изготовлена из материалов, которые соответствуют требованиям по воспламеняемости, указанным в пункте (с)(2)(ii) § 25.853. Это требование является дополнением к требованиям по воспламеняемости, обычно предъявляемым к материалам на этих поверхностях камбуза. Во время выбора материалов Заявитель должен учитывать свойства их воспламеняемости, чтобы гарантировать следующее: на данные характеристики не будет отрицательно влиять использование посуды и чистящих средств, применяемых для удаления пятен от кулинарии.

Следует обратить внимание на следующие моменты.

1. Произошло изменение наименования и назначения § 25.853. Теперь он рассматривает не только материалы интерьера и отделки пассажирской кабины, но и других компонентов. На это обращается внимание в тексте пункта (а) указанного параграфа – требования относятся *ко всем компонентам внутри фюзеляжа, включая сам фюзеляж*. То есть требования параграфа относятся к пассажирской кабине, кабине пилотов, туалетам, кухне, коридорам, багажным отсекам, труднодоступным и скрытым зонам (например, объемам, расположенным между декоративной обшивкой пассажирской кабины и внешним контуром фюзеляжа) и непосредственно к конструкции самого фюзеляжа. Фактически § 25.853 поглощает (распространяет свое действие) § 25.854, 25.855 и 25.856, так как все описанное в них находится внутри фюзеляжа. И это отражается в тексте § 25.855 и 25.856, которые практически

дублируют (и немного расширяют) требования пунктов § 25.853, касающиеся багажно-грузовых отсеков и тепловой/акустической изоляции.

2. Теперь требования предъявляются не к видам испытываемых материалов и конструктивных элементов, а в зависимости от места расположения данного компонента (узла, элемента конструкции, сборки), его доступности и вида опасности (полетный или наземный пожар) (пункты (с) и (d) § 25.853).

3. Впервые в тексте авиационных норм прописаны требования по оценке пожарной опасности деталей из металлических сплавов, способных к воспламенению, и к средствам эвакуации (пункты (d)(4) и (5) § 25.853).

4. Произведены изменения в используемых методах проводимых испытаний, критериях оценки и предельно допустимых значениях. Изменен (унифицирован) подход к определению соответствия испытанных образцов предъявляемым требованиям.

Более подробно некоторые из перечисленных моментов рассмотрены ниже.

Вспомогательные документы для подтверждения соответствия требованиям авиационных норм

Для понимания того, какой метод испытания необходимо применить для подтверждения соответствия требованиям каждого конкретного пункта авиационных норм, предусмотрено использование консультативных циркуляров, как новых [36–44], так и опубликованных ранее [45–51]. К сожалению, в России данный комплекс документов отсутствует.

Циркуляр AC 25-17A (Change 1) содержит сборник поправок, введенных по каждому конкретному параграфу авиационных норм, и позволяет проследить, как и когда изменялись требования. Аналогом этого документа, действующим в Евросоюзе, является практически второй том сборника CS-25 [34]. После принятия предлагаемых поправок данный документ будет актуализирован.

Циркуляр AC 25.853-1A содержит руководство по приемлемым способам подтверждения соответствия требованиям § 25.853 авиационных норм, разъясняет и комментирует положения данного параграфа.

Циркуляр AC 25.853-2X содержит руководство по приемлемым способам подтверждения соответствия пункту (d)(3) § 25.853 – требования по воспламеняемости к подушкам кресел. Данный циркуляр заменяет ранее действующий циркуляр AC 25.853-1.

Введение циркуляра AC 25-853-3X направлено на замену ранее действующего документа – Policy Statement No. PS-ANM-25.853-01-R2 [52]. Циркуляр содержит руководство по приемлемым способам доказательства соответствия материалов, узлов, деталей и конструктивных элементов предъявляемым требованиям § 25.853. Методы, описанные в данном документе, применяются, когда надо доказать соответствие по таким видам испытаний, как испытание на горючесть (горелка Бунзена) и определение тепловыделения при горении.

Циркуляр AC 25.853-4X содержит рекомендации по проведению испытаний на горючесть горелкой Бунзена при вертикальном положении образца (пункты (с)(1)(i) и (d)(1) § 25.853).

Циркуляр AC 25.853-5X разъясняет новый метод испытаний и содержит рекомендации по доказательству соответствия требованиям по воспламеняемости, предъявляемым к пожаробезопасности материалов узлов и элементов, расположенных в труднодоступных зонах (материалы, примыкающие к внутренней поверхности фюзеляжа, воздухопроводы, коробка, электропроводка и др.), в соответствии с требованиями пункта (с)(2)(i) § 25.853 «Противопожарная защита внутренних деталей и компонентов» и пункта (с) § 25.1713 «Противопожарная защита: EWIS».

В циркуляре АС 25.853-6Х приведены указания относительно метода доказательства соответствия материалов для средств аварийной эвакуации (спасательные надувные трапы, рампы, плоты) требованиям пункта (d)(5) § 25.853 в части стойкости к воздействию лучистого теплового потока.

Циркуляр АС 25.855-1Х разъясняет способ подтверждения соответствия требованиям пункта (с) § 25.855. Для подтверждения используется метод испытаний керосиновой горелкой. Рассматриваются испытания не только непосредственно плоских панелей, но также и различных вариантов их соединений.

Циркуляры АС 25.856-1А и АС 25.856-2В содержат рекомендации по испытаниям матов для тепловой/акустической изоляции. Циркуляр АС 25.856-1А касается испытаний матов на воспламеняемость и распространение пламени при воздействии теплового потока (подтверждение выполнения требований пункта (а) § 25.856), а АС 25.856-2В – испытаний по определению стойкости к сквозному прогоранию при воздействии пламени керосиновой горелки (пункт (b) § 25.856).

Консультативные циркуляры включают разъяснения по проведению испытаний материалов, их сочетаний, сочленений и соединений, но не содержат подробного описания используемой аппаратуры и методик их выполнения. Эти сведения приведены в отдельном документе – Справочнике [25]. Это совершенно новый документ, принципиально отличающийся от предыдущей версии, выпущенной в 2000 г., дополняемой и редактируемой в течение последующих 19 лет [53].

Новый Справочник состоит из пяти разделов.

Часть А: Методы испытаний для сценария наземного пожара (пост-катастрофы):

- А1 – Вертикальный метод испытаний на горючесть горелкой Бунзена;
- А2 – Метод испытаний на воздействие теплового потока для эвакуационных трапов, рамп и плотов;
- А3 – Метод испытаний керосиновой горелкой для подушек кресел;
- А4 – Метод определения скорости выделения тепла и общего тепловыделения при горении материалами кабины самолета;
- А5 – Метод определения стойкости к сквозному прогоранию матов тепловой/акустической изоляции;
- А6 – Метод испытаний керосиновой горелкой на воспламеняемость структур кресел, выполненных из магниевых сплавов.

Часть В: Методы испытаний в случае пожара в кабине во время полета:

- В1 – Метод испытаний на огнестойкость контейнеров с отходами;
- В2 – Метод испытаний на воспламеняемость и определение характеристик распространения пламени по материалам тепловой/акустической изоляции;
- В3 – Вертикальный метод испытаний на распространение пламени (VFP) по композитным структурам;
- В4 – VFP для воздуховодов;
- В5 – VFP для изоляции электропроводов;
- В6 – Метод испытаний на воспламеняемость и определение характеристик распространения пламени по материалам из магниевых сплавов.

Часть С: Методы испытаний в случае пожара в грузовом отсеке во время полета:

- С1 – Метод испытаний на горючесть под углом 45 градусов горелкой Бунзена материалов грузовых отсеков и мест хранения отходов;
- С2 – Метод испытаний керосиновой горелкой панелей грузовых отсеков.

Часть D: Другие методы испытаний (раздел содержит описание методов испытаний, ранее применявшихся для оценки пожарной опасности и исключаемых из новых норм):

- D1 – Горизонтальный метод испытаний на горючесть горелкой Бунзена и определение скорости распространения пламени;

- D2 – Метод испытаний электрических проводов на горючесть горелкой Бунзена под углом 60 градусов;
- D3 – Метод определения тепловыделения для материалов кабин;
- D4 – Метод определения дымообразования для материалов кабин;
- D5 – Метод керосиновой горелки для подушек кресел;
- D6 – Метод керосиновой горелки для панелей грузовых отсеков;
- D7 – Метод испытаний на воздействие теплового потока для эвакуационных трапов, рампы и плотов;
- D8 – Рекомендованная процедура испытаний на пожаробезопасность авиационных одеял в четыре сложения;
- D9 – Метод испытаний на дымообразование электрических проводов;
- D10 – Процедура испытаний проводов на стойкость к электрической дуге;
- D11 – Метод испытаний на устойчивость к прогоранию от электрической дуги;
- D12 – Метод испытаний матов тепловой/акустической изоляции при помощи хлопковой ваты;
- D13 – Метод испытаний на воспламеняемость и характеристик распространения пламени по материалам тепловой/акустической изоляции;
- D14 – Метод определения стойкости к сквозному прогоранию для матов тепловой/акустической изоляции.

Часть E: Методы испытаний для силовой установки:

- E1 – Метод испытаний на огнестойкость трубопроводов силовых установок;
- E2 – Метод определения огнестойкости для силовых установок;
- E3 – Метод испытаний соединений электропроводов в огнепреграждающих перегородках;
- E4 – Метод испытаний электропроводов, используемых для пожароопасных зон.

Видно, что несколько методов, относящихся к разделу D, по названию очень похожи на методы, используемые в разделах A, B и C: D3 – на A4, D5 – на A3, D6 – на C2, D7 – на A2, D13 – на B2, D14 – на A5. Однако в реальности эти методы имеют те или иные различия в используемом оборудовании и/или процедуре проведения испытаний.

Основные изменения в методах проведения испытаний рассмотрены ниже.

Изменения в используемых методах испытаний

Во-первых, обращает на себя внимание тот факт, что из используемых ранее методов испытаний исключены метод оценки скорости распространения пламени и метод определения дымообразования.

В действующих в настоящее время нормах [32–34] к большому количеству материалов в Части I Приложения F предъявляются требования по ограничению скорости распространения пламени (цит. по [32]).

...

(a)(1)(iv) Иллюминаторы и табло из пластика, детали, изготовленные целиком или частично из эластомеров, комплекты приборов с краевым освещением, состоящие из двух или большего количества приборов в общем корпусе, поясные ремни, плечевые ремни и оборудование для крепления груза и багажа, включая контейнеры, ящики, поддоны и т.д., используемые в кабинах пассажиров или экипажа, должны обладать средней скоростью горения (не более 63,5 мм/мин) при испытаниях в горизонтальном положении согласно соответствующим пунктам настоящего Приложения;

(a)(1)(v) За исключением небольших деталей (таких как кнопки, ручки, ролики, детали крепления, зажимы, прокладки, коуши, шкивы и небольшие детали электрооборудования), которые не оказывают существенного влияния на распространение пламени, и изоляции электропроводов и кабелей материалы изделий, не указанных в пунктах (a)(1)(i), (ii) и (iv) Части I настоящего Приложения, должны обладать скоростью горения не более 102 мм/мин при испытаниях в горизонтальном положении согласно соответствующим пунктам настоящего Приложения.

(а)(2)(iv) ... Оборудование для фиксации грузов (включая контейнеры, ящики и поддоны), используемое во всех грузовых и багажных отсеках, должно удовлетворять требованиям пункта (а)(1)(iv) Части I настоящего Приложения.

Отказ от метода оценки скорости распространения пламени по горизонтальной поверхности обосновывается тем, что используемые материалы (независимо от своего химического состава) должны либо удовлетворять требованиям по вертикальному методу определения горючести, либо относиться к одному из исключений (пункт (е) § 25.853 проекта поправки). Так как в большинстве случаев существуют материалы для изготовления остекления, корпусов приборов, ремней, эластомеров, поддонов, крепежа, удовлетворяющие требованиям по горючести в вертикальном положении, то фактически потребуются замена большого ассортимента применяемых в настоящее время материалов на менее горючие, но одновременно и более дорогостоящие.

Отказ от использования в федеральных (государственных) нормах метода определения дымообразования обосновывается следующим образом. Во-первых, в США отсутствуют реально подтвержденные данные по снижению смертности в авиационных катастрофах вследствие использования этого метода в течение последних 20 лет (так как фактически этот метод и ранее применялся к материалам, используемым в самолетах ведущих авиастроительных корпораций). Кроме того, указание на необходимость применения данного метода остается в нормах авиакорпораций Boeing и Airbus, поэтому FAA считает, что испытания по дымообразованию материалов будут проводиться и материалы с высоким дымообразованием не будут допускаться к использованию.

Во-вторых, вводится новый метод испытаний – вертикальный метод испытаний по распространению пламени при воздействии теплового потока (Vertical Flame Propagation – VFP), реализованный в трех вариациях методик испытания: композиционных материалов, воздухопроводов, материалов для электропроводов. Данный метод испытаний требует применения нового оборудования, принципиально отличающегося от используемого в настоящее время. Подробное описание используемого оборудования приведено в работах [6, 25].

В-третьих, в той или иной мере внесены изменения в конструкции испытательного оборудования и процедуры проведения испытаний для большинства ранее использовавшихся методов.

При проведении испытаний существенно повышены требования к стабильности во времени и максимально допустимым отклонениям величин теплового потока в оборудовании. Для обеспечения стабильности теплового потока испытательное оборудование должно снабжаться специальными электрическими стабилизаторами, обеспечивающими отклонение величины питающего напряжения не более ± 1 В.

Наибольшие изменения, касающиеся использованного испытательного оборудования, относятся к установке для определения тепловыделения – кардинально изменена ее конструкция. На настоящий момент непонятно, насколько результаты, полученные с использованием разных вариантов оборудования, будут различаться и будет ли допустимо для сертификационных испытаний применение предыдущей модели испытательного оборудования.

В проекте текста поправки отсутствует непосредственная связь между пунктами параграфов авиационных норм и требуемыми для доказательства методами испытаний. Частично эту информацию удастся извлечь из циркуляров и Справочника по испытаниям (табл. 1).

Таблица 1

Сопоставление пунктов авиационных норм и соответствующих им методов испытаний

Пункт авиационных норм, изложенный в предлагаемой поправке	Метод испытаний согласно Справочнику [25]	Наиболее близкий метод испытаний, изложенный в приложении F действующих авиационных норм или ином нормативном документе
(c)(1)(i) § 25.853	A1 – на горючесть, 12-секундная экспозиция; B6 – на горючесть магниевых сплавов	Часть I Приложения F –
(c)(1)(ii) § 25.853	B1 – на огнестойкость контейнеров	–
(c)(1)(iii) § 25.853	C1 – на горючесть, под углом 45 градусов	Часть I Приложения F
(c)(2)(i) § 25.853	B3, B4 – VFP	–
(c)(2)(ii) и (c)(2)(iii) § 25.853	C2 – керосиновой горелкой, БГО	Часть III Приложения F
(c)(2)(iv) § 25.853	C1 – на горючесть, под углом 45 градусов	Часть I Приложения F
(c)(2)(v) § 25.853	A1 – на горючесть, 12-секундная экспозиция*	Часть I* Приложения F
(d)(1) § 25.853	A1 – на горючесть, 60-секундная экспозиция	Часть I Приложения F
(d)(2) § 25.853	A4 – на определение тепловыделения	Часть IV Приложения F
(d)(3) § 25.853	A3 – керосиновой горелкой, для сидений кресел	Часть II Приложения F
(d)(4) § 25.853	A6 – керосиновой горелкой, для магниевых опор кресел	–
(d)(5) § 25.853	A2 – для спасательных трапов	Пункт 5.3 TSO C69c
(c) § 25.855	C2 – керосиновой горелкой, БГО	Часть III Приложения F
(d) § 25.855	A1 – на горючесть, 60-секундная экспозиция	Часть I Приложения F
(a) § 25.856	B2 – на воспламеняемость ТЗИ	Часть VI Приложения F
(b) § 25.856	A5 – керосиновой горелкой, ТЗИ	Часть VII Приложения F
§ 25.1713	B5 – VFP	–

* Не удалось однозначно идентифицировать необходимый метод испытаний.

Изменения в критериях оценки

Предлагаемые изменения затрагивают и часть критериев оценки соответствия материалов предъявляемым требованиям.

Во-первых, при оценке горючести (вертикальный метод с использованием горелки Бунзена) предлагается исключить такой критерий, как продолжительность остаточного горения образца и падающих капель, и оставить только длину прогорания.

Во-вторых, предлагается унифицировать во всех методах испытаний подходы к определению того, соответствует или нет комплект испытанных образцов предъявляемым требованиям. В настоящее время в зависимости от метода испытаний используются различные подходы. Так, например, при определении горючести, дымообразования или тепловыделения необходимо, чтобы каждое среднее значение от испытаний трех образцов было ниже предельно допустимого, а при проведении испытаний матов тепловой/акустической изоляции – чтобы у каждого из испытанных образцов были значения ниже предельно допустимых. В предлагаемой поправке подход меняется: необходимо, чтобы требованиям соответствовало не менее 80% испытанных образцов. То есть, если при испытаниях стандартного комплекта, состоящего из трех образцов, хотя бы у одного зарегистрировано превышение предельно допустимого значения, следует провести испытания дополнительных образцов.

Материал считается соответствующим требованиям, если из пяти испытанных образцов превышение допустимых значений есть не более чем у одного, из 10 – у двух, из 15 – у трех и т.д.

В-третьих, предлагается для уменьшения объема обязательных испытаний часть их не проводить, если одновременно используется более жесткий метод испытаний. Данные по возможной замене испытаний приведены в табл. 2 [35].

Таблица 2

Возможность сокращения объема испытаний или замены одного вида испытаний на другой

Возможный метод испытаний для замены	Стандартный метод испытаний					
	В полете, малое пламя, на горючесть, 12-секундная экспозиция, п. (с)(1)(i) § 25.853	Пост-катастрофа, более 20 пассажиров, на горючесть, 60-секундная экспозиция, п. (d)(1) § 25.853	В полете, БГО, проникновение малого пламени, на горючесть, под углом 45° п. (с)(1)(iii) § 25.853	В полете, недоступные зоны, VFP, п. (с)(2)(i) § 25.853	В полете, БГО, на устойчивость к прогару, керосиновой горелкой, п. (с)(2)(ii)/(iii) § 25.853	Пост-катастрофа, на устойчивость к огню, для сидений кресел, керосиновой горелкой, п. (d)(3) § 25.853
Пост-катастрофа, более 20 пассажиров, на горючесть, 60-секундная экспозиция, п. (d)(1) § 25.853	Да	–	Нет	Нет	Нет	Нет
В полете, недоступные зоны, VFP, п. (с)(2)(i) § 25.853	Да	Да	Нет	–	Нет	Нет
Пост-катастрофа, более 20 пассажиров, на устойчивость к огню и определение тепловыделения, п. (d)(2) § 25.853	Да	Да	Нет	Примечание 1	Нет	Примечание 2
Пост-катастрофа, на устойчивость к огню, для сидений кресел, керосиновой горелкой, п. (d)(3) § 25.853	Да	Да	Нет	Нет	Нет	–
Пост-катастрофа, более 20 пассажиров, на устойчивость к прогоранию ТЗИ, керосиновой горелкой, п. (d)(2) § 25.853	Да	Да	Да	Нет	Да	Нет
В полете, БГО, на устойчивость к прогоранию, керосиновой горелкой, п. (с)(2)(ii)/(iii) § 25.853	Да	Да	Да	Примечание 3	–	Нет

Примечания:

1. Когда лицевой лист на задней (недоступной) стороне большой поверхности имеет ту же систему материалов, что и лицевой лист на лицевой стороне.
2. Когда подушка не поддерживает непосредственно пассажира и может быть проверена на ее фактическую толщину (например, подушка дивана, подголовник).
3. Когда задняя сторона вкладыша изготовлена из армированной стекловолокном эпоксидной смолы или фенольной смолы.

Следует обратить внимание, что введение предлагаемых поправок не означает автоматического изменения всех используемых методов испытаний. Для уже сертифицированных самолетов к материалам могут применяться как ранее используемые методы и критерии испытаний, так и новые. Однако не допускается частичного использования одновременно и старых, и новых методов или критериев испытаний.

Заключения

Федеральной авиационной администрацией США опубликован и предлагается к введению в действие проект поправки, изменяющий состав авиационных норм в части требований по пожаробезопасности. В обеспечение действия данной поправки подготовлены к введению комплекс, состоящий из шести новых и трех переработанных консультативных циркуляров, и новый Справочник по методам огневых испытаний материалов авиационного назначения.

Данной поправкой запланировано изменение структуры требований в авиационных нормах – переход от предъявления требований по видам материалов к типу пожара и месторасположению в самолете. Запланировано также изменение используемых методов испытаний. Исключаются метод определения скорости распространения пламени, метод определения горючести для электропроводов при помощи горелки Бунзена и метод определения дымообразования. Впервые вводятся требования по пожарной безопасности материала фюзеляжа, а также новый метод испытаний на распространение пламени при воздействии теплового потока в трех вариантах исполнения (для композитов, воздухопроводов, электрокомпонентов). В авиационных нормах планируют закрепить обязательное использование двух методов испытаний для легковоспламеняющихся сплавов, а также метод испытаний материалов для спасательных надувных конструкций.

Поправкой планируется ввести в действие приоритет методов испытаний, позволяющий уменьшить необходимую доказательную базу (более жесткие методы испытаний отменяют необходимость проведения испытаний с использованием более мягких методов).

Планируется изменить некоторые критерии оценки – для метода горючести отменяется необходимость контроля времени остаточного горения образца и падающих капель, а также принцип подхода к определению «соответствует/не соответствует» – следует, чтобы либо все три испытанных образца удовлетворяли требованиям, либо таким требованиям удовлетворяли четыре из пяти (не менее 80%).

Введение новой редакции Справочника по методам испытаний материалов авиационного назначения предусматривает внесение тех или иных изменений в большинство видов испытательного оборудования.

В случае принятия предлагаемых изменений (для обеспечения разработки новых отечественных конкурентоспособных материалов для авиационной техники и сертификации новых изделий) необходимо выполнить модернизацию и пополнение отечественной испытательной базы, обеспечивающей проведение квалификационных огневых испытаний.

Статья подготовлена в рамках выполнения работ по гранту РНФ 20-19-00295 «Разработка армированных полимерных материалов пониженной горючести, перспективных для использования в авиационной промышленности, на основе экспериментального исследования и компьютерного моделирования».

Библиографический список

1. Review and Assessment of Transport Category Airplane Ditching Standards and Requirements: Report DOT/FAA/TC-14/8. 2015. 183 p. URL: <http://www.fire.tc.faa.gov/pdf/TC-14-8.pdf> (дата обращения: 10.07.2020).
2. Structural Factors influencing the Survivability of Occupants in Airplane Accidents // The 8th Triennial International Aircraft Fire and Cabin Safety Research Conference. 2016. 14 p. URL: http://www.fire.tc.faa.gov/2016Conference/files/Crash_Dynamics_I/CherrySurvivability/CherrySurvivabilityPres.pdf (дата обращения: 10.07.2020).
3. Анализ состояния безопасности полетов в гражданской авиации Российской Федерации в 2017 году / Федеральное агентство воздушного транспорта, Управление инспекции по безопасности полетов. М., 2018. 85 с. URL: http://szfavr.ru/wp-content/uploads/2018/06/analiz_po_bp_2017.pdf (дата обращения: 02.03.2020).
4. Mouritz A.P., Gibson A.G. Fire Properties of Polymer Composite Materials. Dordrecht: Springer, 2006. 398 p.
5. Предварительный отчет по результатам расследования авиационного происшествия самолета RRJ-95B RA-89098 / Межгосударственный авиационный комитет, Комиссия по расследованию авиационных происшествий. 2019. 104 с. URL: http://mak-iac.org/upload/iblock/4e4/report_ra-89098_pr.pdf (дата обращения: 10.07.2020).
6. 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 / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 424 с.
7. 1/4 Scale Fire Penetration Testing of Composite Fuselage // Sixth Triennial International Fire & Cabin Safety Research Conference. Atlantic City, 2010. 22 p. URL: http://www.fire.tc.faa.gov/2010Conference/files/Materials_Safety_Development_I/LopezFirePenetration/LopezFirepenetrationPres.pdf (дата обращения: 02.03.2020).
8. Lyon R.E. Nongalogen Fire-Resistant Plastics for Aircraft Interiors: Technical Report DOT/FAA/AR-TN08/5. 2008. 33 p. URL: <http://www.fire.tc.faa.gov/pdf/TN08-5.pdf> (дата обращения: 10.07.2020).
9. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 344–348. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
10. Курносов А.О., Соколов И.И., Мельников Д.А., Топунова Т.Э. Пожаробезопасные стеклопластики для интерьера пассажирских самолетов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №11. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-7-7.
11. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. Клеевые препреги – перспективные материалы для деталей и агрегатов из ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 379–387. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-379-387.
12. 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.
13. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. №5–6. С. 40–44.
14. Carlo Al. Strategic Approach to Fire Safety // The 7th Triennial International Fire & Cabin Safety Research Conference. 2013. 13 p. URL: http://www.fire.tc.faa.gov/2013Conference/files/Aircraft_Fire_Safety/CarloStrategicApproach/CarloStrategicApproachPres.pdf (дата обращения: 10.07.2020).

15. Maloney T., Dadia D.D. Passive Protection of Lithium Battery Shipments: Report DOT/FAA/TC-15/38. 2015. 43 p. URL: <http://www.fire.tc.faa.gov/pdf/TC-15-38.pdf> (дата обращения: 02.03.2020).
16. Allen St. J. What's Behind the Increase in Lithium-Ion Battery Fires on Planes?: The FAA reports that, on average, one of these fires occurs every 10 days. Here's what passengers need to know. 2017. URL: <http://www.consumerreports.org/product-safety/whats-behind-the-increase-in-lithium-ion-battery-fires-on-planes> (дата обращения: 02.03.2020).
17. Dadia D. Class E Cargo Compartment Mitigation Strategies Subjected to Class-A Fires // 8th Triennial Fire & Cabin Safety Research Conference. 2016. 19 p. URL: http://www.fire.tc.faa.gov/2016Conference/files/Cargo_Fire_I/DadiaFCCsFRCsClassA/DadiaFCsFRCsClassAPres.pptx (дата обращения: 02.03.2020).
18. Барботько С.Л. Пожаробезопасность полимерных материалов авиационного назначения и конструктивных элементов на их основе: дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВИАМ, 2019. 333 с. URL: <http://www.viam.ru/disser> (дата обращения: 01.04.2019).
19. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Анализ основных направлений исследований, выполняемых зарубежными организациями, занимающимися пожарной безопасностью авиационной техники и материалов авиационно-космического назначения (обзор) // Проблемы безопасности полетов. 2018. №2. С. 3–35.
20. Барботько С.Л. Развитие методов оценки пожаробезопасности материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 516–526. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-516-526.
21. Барботько С.Л. Требования авиационных норм и методы оценки пожарной безопасности авиационных материалов: история, современное состояние и перспективы развития // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2014. №3 (12). С. 23–33.
22. Барботько С.Л., Кириенко О.А., Вольный О.С., Луценко А.Н. Анализ пожарной опасности мотогондол авиационных двигателей и других пожароопасных зон; используемые методы огневых испытаний материалов и конструктивных элементов на соответствие требованиям авиационных норм // Проблемы безопасности полетов. 2017. №5. С. 3–24.
23. 9th Triennial International Aircraft Fire and Cabin Safety Research Conference. Atlantic City, 2019. URL: <http://www.fire.tc.faa.gov/2019Conference/conference.asp> (дата обращения: 10.07.2020).
24. Marker T.R. Short Takes and Current Projects // International Aircraft Materials Fire Test Forum. Cologne, 2019. 46 p. URL: <http://www.fire.tc.faa.gov/pdf/materials/June19Meeting/Marker-0619-Shorttakes.pdf> (дата обращения: 02.03.2020).
25. Marker T.R. Aircraft Materials Fire Test Handbook, Revision 3: Report DOT/FAA/TC-17/55. 2019. 573 p. URL: <https://www.fire.tc.faa.gov/pdf/TC17-55.pdf> (дата обращения: 02.03.2020).
26. 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.
27. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
28. Барботько С.Л. Пожаробезопасность авиационных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 431–439.
29. Aeronautics and Space // Federal Register. 1964. Dec. 24. P. 18289–18353.
30. Нормы летной годности гражданских самолетов СССР. Издание второе. М.: ЦАГИ, 1974. 344 с.
31. Нормы летной годности гражданских самолетов СССР. Издание третье. М.: ЦАГИ, 1984. 464 с.

32. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25: утв. Постановлением 28-й сессии Совета по авиации и использованию воздушного пространства 11.12.2008. 3-е изд. с поправками 1–6. М.: Авиаиздат, 2009. 267 с.
33. Transport Category Airplanes: Airworthiness Standards. Part 25. URL: <http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=d7f8803c7bd1d50b6d68749e0b42d848&node=14:1.0.1.3.11&rgn=div5> (дата обращения: 11.03.2020).
34. Certification Specifications and Acceptable Means of Compliance for Large Aeroplanes. CS-25. Amendment 15. Book 1: Certification Specifications, Book 2: Acceptable Means of Compliance (AMC). 2020. URL: <https://www.easa.europa.eu/sites/default/files/dfu/CS-25%20Amendment%2024.pdf> (дата обращения: 11.03.2020).
35. Interior Parts and Components Fire Protection for Transport Category Airplanes // Federal Register. Vol. 84. No. 128. 2019. P. 31747–31769. URL: <https://www.federalregister.gov/documents/2019/07/03/2019-13646/interior-parts-and-components-fire-protection-for-transport-category-airplanes> (дата обращения: 11.03.2020).
36. Flammability Requirements for Transport Category Airplanes. 2019. 17 p. URL: <https://www.regulations.gov/document?D=FAA-2019-0491-0018> (дата обращения: 11.03.2020).
37. Flammability Requirements for Aircraft Seat Cushions. 2019. 22 p. URL: <https://www.regulations.gov/document?D=FAA-2019-0491-0019> (дата обращения: 11.03.2020).
38. Flammability Testing Requirements for Commonly Constructed Parts, Construction Details, and Materials Used on Transport Category Airplanes. 2019. 32 p. URL: <https://www.regulations.gov/document?D=FAA-2019-0491-0020> (дата обращения: 11.03.2020).
39. Vertical Bunsen Burner Tests. 2019. 8 p. URL: <https://www.regulations.gov/document?D=FAA-2019-0491-0021> (дата обращения: 11.03.2020).
40. Flammability Requirements for Materials in Inaccessible Areas of Transport Category Airplanes. 2019. 24 p. URL: <https://www.regulations.gov/document?D=FAA-2019-0491-0022> (дата обращения: 11.03.2020).
41. Flammability Requirements for Escape System Materials for Transport Category Airplanes. 2019. 20 p. URL: <https://www.regulations.gov/document?D=FAA-2019-0491-0023> (дата обращения: 11.03.2020).
42. Flammability Requirements of Cargo Liners for Transport Category Airplanes. 2019. 39 p. URL: <https://www.regulations.gov/document?D=FAA-2019-0491-0024> (дата обращения: 11.03.2020).
43. Thermal/Acoustic Insulation Flame Propagation Test Method Details. 2019. 16 p. URL: <https://www.regulations.gov/document?D=FAA-2019-0491-0025> (дата обращения: 11.03.2020).
44. Fuselage Burnthrough Protection. 2019. 31 p. URL: <https://www.regulations.gov/document?D=FAA-2019-0491-0026> (дата обращения: 11.03.2020).
45. Electrical Fault and Fire Prevention and Protection. 1991. 12 p. URL: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/22502 (дата обращения: 10.07.2020).
46. Transport Airplane Interiors Crashworthiness Handbook. 2016. 890 p. URL: http://www.faa.gov/documentLibrary/media/Advisory_Circular/AC_25-17A_CHG-1.pdf (дата обращения: 10.07.2020).
47. Development of Transport Category Airplane Electrical Wiring Interconnection Systems Instructions for Continued Airworthiness Using and Enhanced Zonal Analysis Procedure. 2010. 98 p. URL: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/319197 (дата обращения: 10.07.2020).
48. Fire Protection: Systems. 2007. 11 p. URL: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/74393 (дата обращения: 10.07.2020).

-
49. Certification of Electrical Wiring Interconnection Systems on Transport Category Airplanes. 2007. 92 p. URL: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/73476 (дата обращения: 10.07.2020).
 50. Engine fire Protection. 2007. 12 p. URL: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/99608 (дата обращения: 10.07.2020).
 51. Powerplant Installation and Propulsion System Component Fire Protection Test Methods, Standards, and Criteria. 1990. 18 p. URL: https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/22194 (дата обращения: 10.07.2020).
 52. Flammability Testing of Interior Materials. 2013. 28 p. URL: [https://rgl.faa.gov/Regulatory_and_Guidance_Library/rgPolicy.nsf/0/2e766e58ed65176d86257baa0063eca7/\\$FILE/PS-ANM-25.853-01-R2.pdf](https://rgl.faa.gov/Regulatory_and_Guidance_Library/rgPolicy.nsf/0/2e766e58ed65176d86257baa0063eca7/$FILE/PS-ANM-25.853-01-R2.pdf) (дата обращения: 10.07.2020).
 53. Aircraft Materials Fire Test Handbook: Report DOT/FAA/AR-00/12. URL: <http://www.fire.tc.faa.gov/handbook.stm> (дата обращения: 31.01.2020).

УДК 539.24

Е.О. Валевин¹, В.О. Старцев¹, И.В. Зеленина¹

ТЕРМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ, ДЕГРАДАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ВЛАГОПЕРЕНОС В УГЛЕПЛАСТИКЕ МАРКИ ВКУ-38ТР

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-118-128

Методами термогравиметрии, анализа 3D-изображений рельефа поверхности и кинетики влагопереноса проведено исследование механизма термостарения и физико-химических превращений при действии повышенных температур в углепластике марки ВКУ-38ТР. По результатам профилометрии доказано, что степень деструкции поверхностного слоя исследуемого углепластика зависит от продолжительности воздействия рабочей температуры и ее значения. Показано существенное влияние термостарения на влагопоглощение углепластика.

Ключевые слова: тепловое старение, углепластик, рельеф поверхности, термоокислительная деструкция, прочность, влагосодержание, коэффициент диффузии влаги.

Е.О. Valevin¹, V.O. Startsev¹, I.V. Zelenina¹

THERMAL AGING, SURFACE DEGRADATION AND WATER TRANSFER IN CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC VKU-38TR

Using the methods of thermogravimetry, analysis of 3D images of the surface topography and kinetics of moisture transfer, the mechanism of thermal aging and physicochemical transformations under the influence of elevated temperatures in carbon fiber reinforced plastic VKU-38TR is studied. According to the results of profilometry, it was proved that the degree of destruction of the surface layer of the studied carbon fiber reinforced plastic depends on the duration of exposure to the operating temperature and its value. The significant effect of thermal aging on the moisture absorption of carbon fiber reinforced plastic is shown.

Keywords: thermal aging, carbon fiber reinforced plastic, surface topography, thermal oxidative degradation, strength, moisture diffusion coefficient.

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

К числу важных инновационных разработок ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. является создание углепластиков (УП) для термонагруженных узлов и агрегатов газотурбинных двигателей (спрямляющие лопатки, лопатки высокоскоростной ступени компрессора, воздухозаборник, входное устройство сепаратора) и размеростабильных конструктивных элементов (обтекатель, носок крыла, элероны, киль), работающих при температурах, превышающих 300 °С [1–6]. Для изготовления деталей и узлов из полимерных композиционных материалов (ПКМ), рассчитанных на рабочую температуру 300 °С и более, применяют материалы на основе полиимидных и фталонитрильных полимерных матриц [7–16]. Для этих целей разработан УП марки ВКУ-38ТР на основе фталонитрильного связующего марки ВСН-31 и среднемодульного углеродного волокна Т-800.

Под воздействием факторов внешней среды происходит старение УП, проявляющееся в необратимых изменениях его структуры и свойств [17]. Если доминирующим фактором воздействия является температура, то для определения работоспособности УП изучают кинетику и механизм термостарения. Для этого производят выдержку образцов материалов при температурах эксплуатации с контролем потери массы, измерением показателей свойств и исследованием физико-химических превращений структурно-чувствительными физическими методами [18–22].

В работах [5, 23] изучена стойкость углепластика марки ВКУ-38ТР к воздействию высоких температур и показано, что этот УП способен сохранять упруго-прочностные свойства до 1000 ч при температуре 300 °С и до 200 ч при температуре 330 °С.

Целью данной работы является исследование с помощью методов термогравиметрии [19], анализа 3D-изображений рельефа поверхности [21, 22] и кинетики влагопереноса [23–25] механизма термического старения и физико-химических превращений при действии повышенных температур в углепластике марки ВКУ-38ТР с учетом полученных ранее данных об изменении прочностных показателей этого материала [5, 26].

Материалы и методы

Исследовали конструкционный углепластик марки ВКУ-38ТР на основе фталонитрильного связующего марки ВСН-31, которое представляет собой смесь порошкообразных продуктов – тетранитрила ароматической тетракарбоновой кислоты 4,4'-(м-фенилендиокси)дифталонитрила и аминного отвердителя, и равнопрочной ткани марки УТ-900И из среднемодульного углеродного волокна марки Т-800 (ТУ1916-001-45680943–2010). Связующее марки ВСН-31 в расплавленном виде представляет собой низковязкую подвижную жидкость и перерабатывается в пластики безавтоклавным методом [4, 5, 26]. Углепластик изготавливали в виде плит по технологии поперечной вакуумной пропитки сухого пакета ткани расплавом связующего с последующим прессовым формованием по ступенчатому режиму с конечной температурой формования 300 ± 5 °С и последующей термообработкой при температуре 350 ± 5 °С. Плотность углепластика марки ВКУ-38ТР составляет 1570 ± 10 кг/м³, содержание матрицы в исследуемом углепластике составляет 30–36% (по массе) [4–6].

Тепловое старение образцов УП проводили при температурах 300 ± 2 °С в воздушной атмосфере в течение 1000 ч и при температуре 330 ± 2 °С в течение 200 ч.

Необратимые структурные и химические превращения в материале после старения исследовали методом кинетики влагопереноса аналогично работам, представленным в [17–19]. Для исследования сорбции влаги из плит углепластика марки ВКУ-38ТР подготовили серию образцов размером 50×50×2 мм. Перед началом испытаний образцы кондиционировали в течение 88 ч при температуре 23 ± 2 °С и относительной влажности $50 \pm 5\%$ в условиях, исключающих воздействие света (ГОСТ 12423–2013). После кондиционирования образцы в держателях, выполненных из нержавеющей стали и обеспечивающих равномерную циркуляцию влажного воздуха, помещали в испытательную камеру с температурой 60 ± 2 °С и относительной влажностью $85 \pm 3\%$ в течение 64 сут. При экспонировании образцы периодически извлекали, удаляли с поверхности влагу с помощью фильтровальной бумаги и производили контроль массы на аналитических весах с ценой деления 0,0001 г и классом точности I (ГОСТ Р 53228–2008).

Влагоперенос в УП моделировали вторым законом Фика в одномерном приближении с постоянными граничными условиями аналогично работам, представленным в [24–26]. Для каждого образца определяли предельное влагосодержание M_0 и коэффициент диффузии D . Примеры аналогичного моделирования показателей влагопереноса представлены в работах [17–19, 23–26].

Для оценки рельефа поверхности исследуемого материала использовали лазерный сканирующий микроскоп, позволяющий за одно сканирование получить трехмерную матрицу значений высоты поверхности исследуемой области $M[i, j]$, где $i=1, 2, \dots, 768$, $j=1, 2, \dots, 1024$. Размер сканируемой области, а также шаг сканирования между точками матрицы определяются выбранным объективом. Максимальное разрешение составляет 0,125 мкм в горизонтальной плоскости и 0,01 мкм в вертикальном направлении. Методика вычисления показателей профиля поверхности и распределения высоты неоднородностей образцов УП аналогична работам, представленным в [17, 18].

Результаты и обсуждение

Методом термогравиметрического анализа определена температура начала деформации отвержденного связующего марки ВСН-31, составляющая 520 °С как в окислительной, так и в инертной среде, а методом дифференциальной сканирующей калориметрии в обоих случаях выявлен экзотермический максимум при температуре 520–530 °С [4]. Поэтому при однократном температурном нагреве основные процессы деформации связующего марки ВСН-31 происходят без участия кислорода воздуха.

В случае продолжительной высокотемпературной выдержки в воздухе термоокислительная деформация имеет ярко выраженный характер. На рис. 1 показаны кинетические кривые изменения массы для образцов углепластиков марки ВКУ-38ТР, термообработанных на воздухе (рис. 1, а) и в инертной среде (рис. 1, б), при воздействии температур 350, 375 и 400 °С [23]. Из приведенных данных видно, что образцы углепластика, термообработанного в инертной среде, имеют меньшие значения величины потери массы за один и тот же промежуток времени и меньшую скорость ее потери. Следовательно, данный пластик более устойчив к воздействию высоких температур.

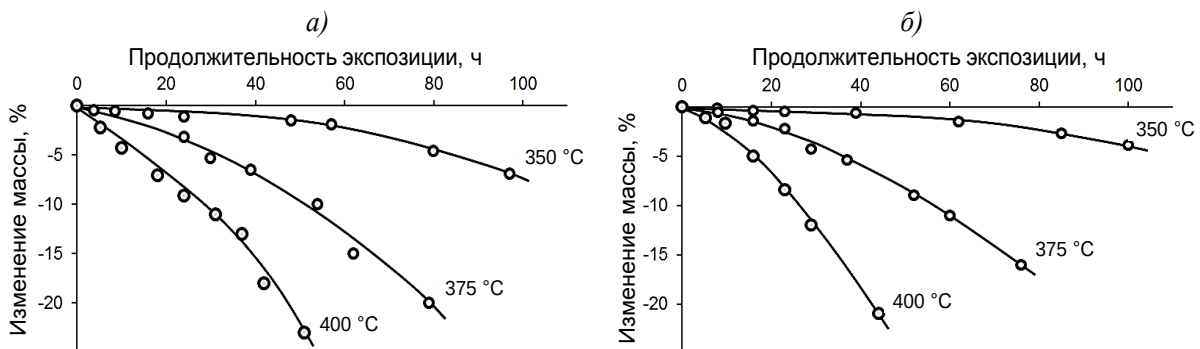


Рис. 1. Потеря массы образцов углепластика марки ВКУ-38ТР, подвергнутых термической обработке на воздухе (а) и в инертной среде (б)

Для расчета кажущейся энергии активации E_i (кДж/моль) процесса теплового старения, характеризующей скорость процесса старения, использовали экспоненциальную зависимость Аррениуса, характерную для активационных процессов, имеющую вид:

$$E_i = R \frac{T_j T_{j+1}}{T_{j+1} - T_j} \ln \frac{\tau_{T_j}}{\tau_{T_{j+1}}}, \quad (1)$$

где T_j , T_{j+1} – температуры испытаний, К; $j=1, 2, \dots, (n-1)$; τ_{T_j} и $\tau_{T_{j+1}}$ – продолжительность испытаний до достижения соответствующего значения показателя X_i при температурах T_j и T_{j+1} ; R – универсальная газовая постоянная ($R=8,31$ Дж/(моль·К)).

Критерием корректности использования формулы (1) для ускоренных испытаний является совпадение (или незначительное отклонение) значений E_i для любых пар температур испытаний T_j и T_{j+1} . В этом случае продолжительность испытаний до достижения определенного заданного значения потери массы при любой температуре испытания рассчитывают по формуле

$$\ln \tau_{T_j} = \frac{E_i(T_{j+1} - T_j)}{RT_j T_{j+1}} + \ln \tau_{T_{j+1}}. \quad (2)$$

Обработка проведенных измерений показала, что при температурах испытаний от 300 до 400 °С вычисленные по формуле (1) значения кажущейся энергии активации E_i отличаются по абсолютной величине не более чем на 10–12%, что позволило определить ее значение: $E_i = 47,8$ кДж/моль. Установлено, что экспериментально полученные кинетические кривые изменения массы образцов фталонитрильной матрицы и углепластиков на ее основе удовлетворительно описываются зависимостью Аррениуса, вследствие чего процесс теплового старения может рассматриваться как имеющий активационную природу.

Используя полученное по формуле (1) значение средней энергии активации, рассчитали ожидаемую потерю массы при температурах старения 300 и 330 °С и построили кривые (рис. 2). На рис. 2 также приведены кривые потери массы, полученные экспериментальным путем, при тепловом старении образцов углепластика, термообработанного в инертной среде. Видно, что экспериментальные и расчетные данные потери массы имеют близкие значения, что подтверждает допустимость использования предлагаемого расчета для определения изменения массы при интересующих температурах без проведения длительного эксперимента.

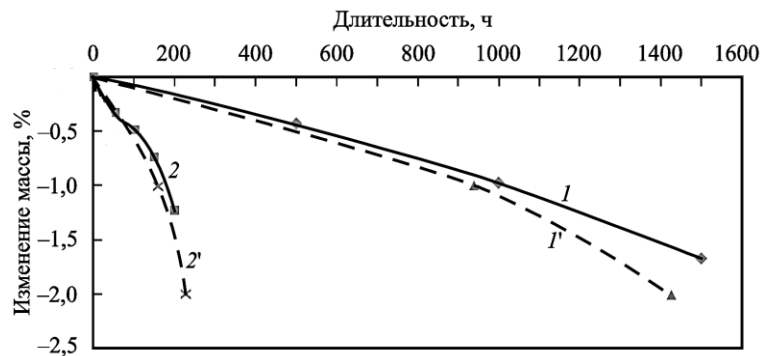


Рис. 2. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (1', 2') значения потери массы образцов углепластика при температурах 300 (1 и 1') и 330 °С (2 и 2')

Микрофотографии поверхности образцов углепластика в исходном состоянии и после старения при температуре 300 °С в течение 1000 ч и при температуре 330 °С в течение 200 ч представлены на рис. 3.

Изменение внешнего вида поверхности характерно для полимерных композиционных материалов (ПКМ), подвергнутых окислительной деструкции под воздействием агрессивных факторов внешней среды, которые наблюдались, например, в работах [17, 18, 20–22, 23–25]. Видно, что в исходном состоянии волокна плотно и равномерно расположены на поверхности и скрыты слоем полимерной матрицы. После длительной выдержки при повышенных рабочих температурах поверхностный слой матрицы разрушается и рельеф поверхности становится отчетливо выраженным.

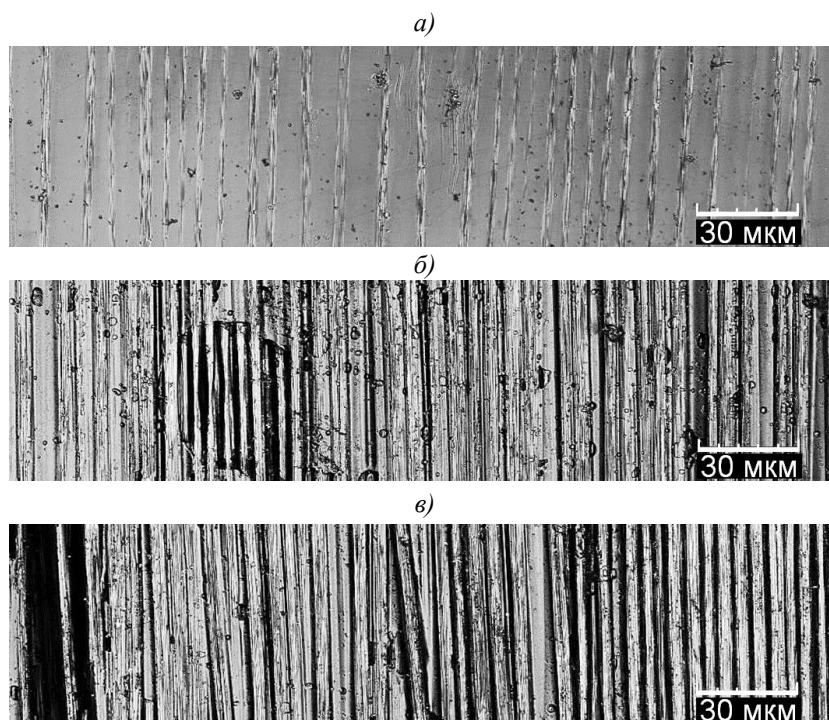


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов углепластика марки ВКУ-38ТР в исходном состоянии (а) и после термостарения при температуре 300 °С в течение 1000 ч (б) и при температуре 330 °С в течение 200 ч (в)

Проведен анализ полученных изображений поверхности и построены профили поверхности и распределения высот неоднородностей образцов углепластика марки ВКУ-38ТР в исходном состоянии и после теплового старения при температуре 300 °С в течение 1000 ч и при температуре 330 °С в течение 200 ч, рассчитанные по аналогии с работами [17, 18] (рис. 4).

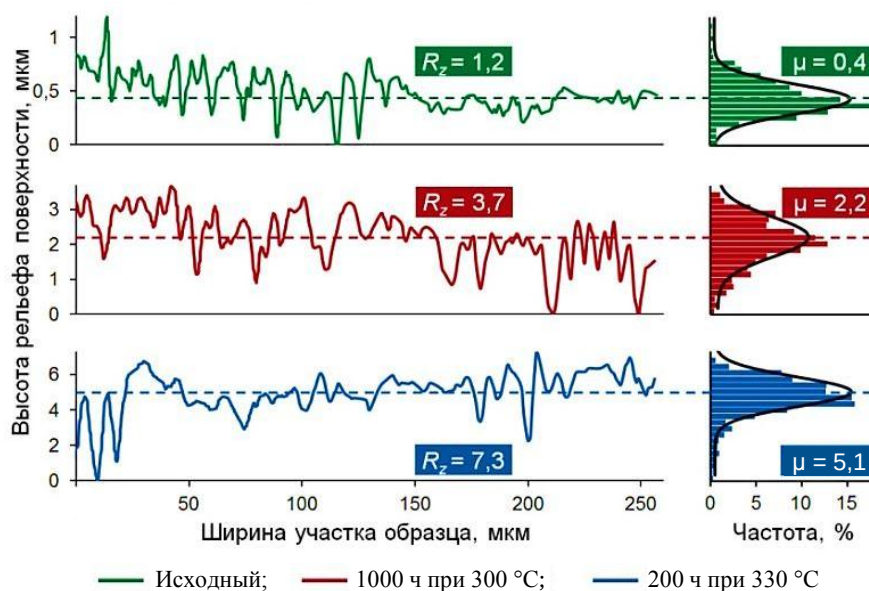


Рис. 4. Профили поверхности и распределение высот неоднородностей образцов углепластика марки ВКУ-38ТР в исходном состоянии и после термостарения при температуре 300 °С в течение 1000 ч и при температуре 330 °С в течение 200 ч

Результаты этих профилометрических исследований показывают, что поверхностный слой УП за 200 ч теплового старения при температуре 330 °С разрушает в большей степени, чем за 1000 ч выдержки при температуре 300 °С. Высота рельефа поверхности увеличивается с 1,2 до 3,7 и 7,3 мкм соответственно. При этом подтверждается предположение, что изменение массы углепластика обусловлено уносом полимерной матрицы в поверхностном слое при термоокислительной деструкции.

Изменение величины высоты рельефа поверхности (поверхностного слоя полимерной матрицы) в результате потери массы углепластика в первом приближении можно описать линейной зависимостью (рис. 5).

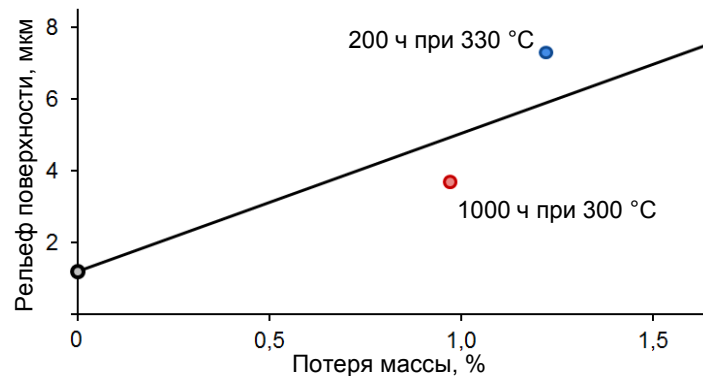


Рис. 5. Взаимосвязь высоты рельефа поверхности и потери массы углепластика марки ВКУ38-ТР после термостарения при температуре 300 °С в течение 1000 ч и при температуре 330 °С в течение 200 ч

Проведенные ранее измерения механических показателей позволили установить [4, 6, 26], что в исходном состоянии при комнатной температуре предел прочности при статическом изгибе ($\sigma_{в.и}$) углепластика марки ВКУ-38ТР составляет 670 МПа (ГОСТ 25604–1982), а предел прочности при межслойном сдвиге $\tau_{13}=40$ МПа (РД 50-675–88). При обработке результатов изучения термического старения УП [26] выявлены линейные зависимости между относительными величинами этих показателей от потери массы образцов для всех изученных температур старения (от 200 до 350 °С) в течение 30–1500 ч (рис. 6). В соответствии с закономерностью, рассмотренной в статье [27], для одних и тех же значений потери массы величина показателя τ_{13} , определяемого состоянием связующего, уменьшается значительно, чем показателя $\sigma_{в.и}$, падение которого сдерживается стабильностью углеродного наполнителя (ткани марки УТ-900И).

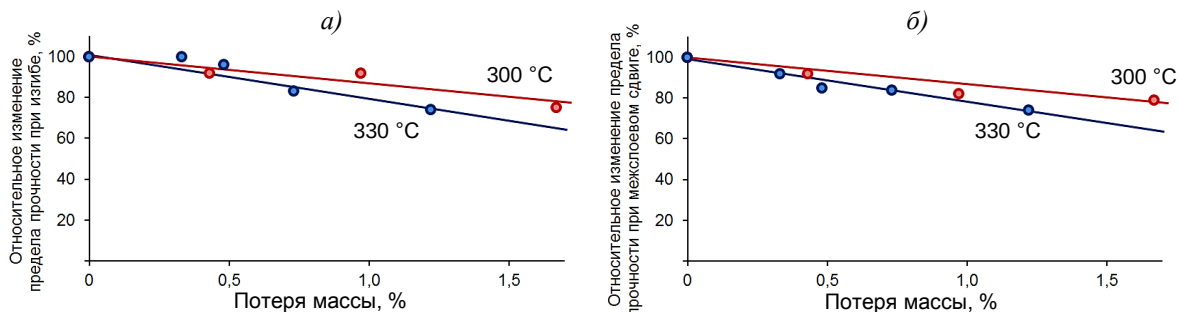


Рис. 6. Зависимости относительных механических показателей углепластика марки ВКУ-38ТР, измеренных при комнатной температуре, от потери массы образцов после термостарения при температурах 300 и 330 °С: предел прочности при изгибе (а); предел прочности при межслойном сдвиге (б)

Далее для оценки изменения влагопереноса в состаренных образцах углепластика марки ВКУ-38ТР проведены термовлажностные испытания в его исходном состоянии и после теплового старения и построена кинетика относительного изменения массы образцов (рис. 7).

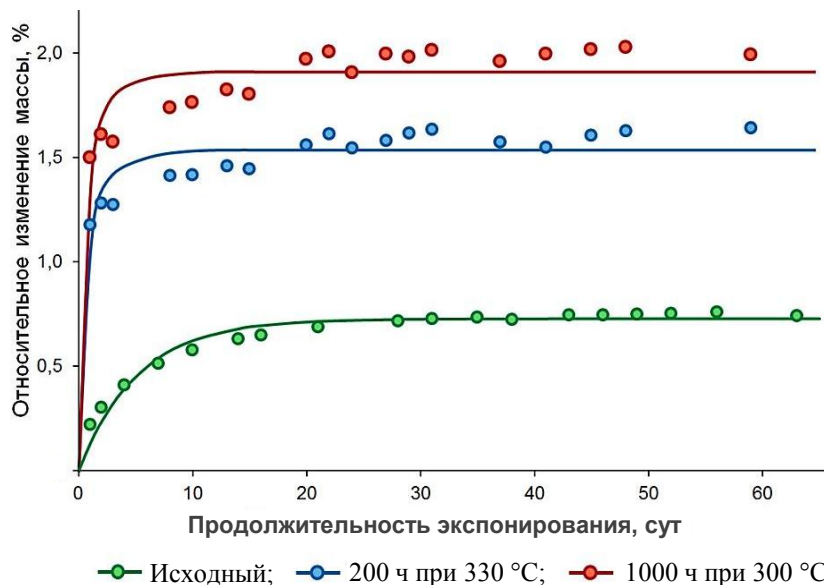


Рис. 7. Кинетика относительного изменения массы образцов ВКУ-38ТР при термовлажностных испытаниях в исходном состоянии и после теплового старения (точки – экспериментальные данные, сплошные линии – модель Фика) [17]

Значения коэффициентов диффузии и предельного влагосодержания, рассчитанные по аналогии с работами [17–19, 23–25], приведены на рис. 8.

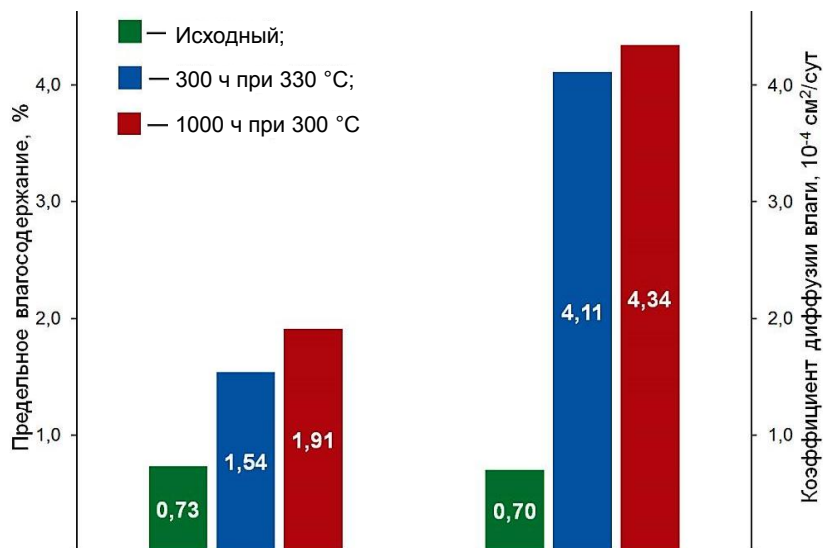


Рис. 8. Значения предельного влагосодержания и коэффициентов диффузии влаги образцов углепластика ВКУ-38ТР в исходном состоянии и после термостарения

Выполненные расчеты подтверждают закономерность, рассмотренную для ПКМ, экспонированных в открытых климатических условиях [17–21, 23–25, 27–30] или

в условиях открытого космоса [31–33]: предельное влагонасыщение и коэффициент диффузии влаги увеличиваются по мере деструкции поверхности ПКМ. Закономерность, представленная на рис. 9, устанавливает линейную связь потери массы при термоокислительной деструкции поверхности УП марки ВКУ-38ТР с его предельным влагонасыщением вне зависимости от температуры термического старения.

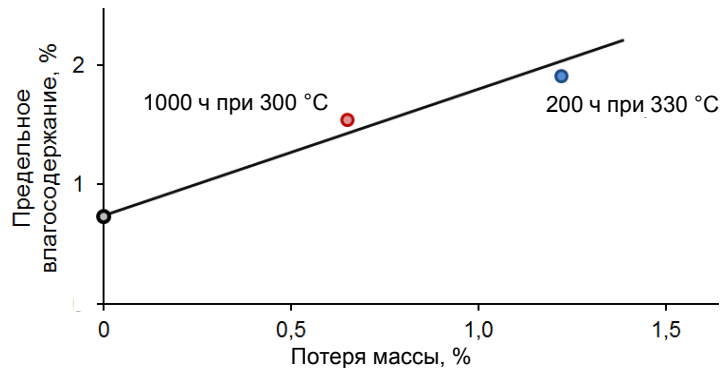


Рис. 9. Взаимосвязь предельного влагонасыщения и потери массы углепластика марки ВКУ-38ТР после термостарения при температуре 300 °C в течение 1000 ч и при температуре 330 °C в течение 200 ч

В работах [26, 34] показано, что для образцов углепластика после длительного увлажнения в стационарном режиме при температуре 60 °C и относительной влажности 85% в течение 1 мес предел прочности при изгибе при температуре 300 °C уменьшается не более чем на 12% относительно образцов в исходном неувлажненном состоянии.

После наработки теплового ресурса при температуре 300 °C в течение 1000 ч и последующего увлажнения значения равновесного влагопоглощения увеличиваются более чем в 2 раза по сравнению с образцами, не подвергнутыми тепловому старению. Таким образом, с увеличением влагопоглощения и ростом дефектности поверхности материала можно ожидать более существенное изменение свойств материалов не только за счет теплового старения, но и за счет последующего влияния влажности.

Главным фактором воздействия повышенной температуры, приводящей к снижению значений свойств, при эксплуатации термостойких ПКМ является значительная деградация поверхности материала (увеличение высоты рельефа поверхности с 1,2 до 3,7 и 7,3 мкм в зависимости от температуры старения) в процессе наработки теплового ресурса, что в свою очередь приводит к существенному увеличению коэффициентов диффузии влаги и повышению сорбционной способности материала. Таким образом, влияние сорбированной влаги в процессе эксплуатации изделий из ПКМ с рабочими температурами >250 °C является актуальным вопросом и требует дальнейшего исследования.

Заключения

1. Методами термогравиметрии, анализа 3D-изображений рельефа поверхности и кинетики влагопереноса проведено исследование механизма теплового старения и физико-химических превращений при действии повышенных температур на углепластик марки ВКУ-38ТР.

2. Профилометрическими исследованиями доказано, что поверхностный слой углепластика марки ВКУ-38ТР за 200 ч теплового старения при температуре 330 °С деструктурирует в большей степени, чем за 1000 ч выдержки при температуре 300 °С. Высота рельефа поверхности увеличивается с 1,2 до 3,7 и 7,3 мкм соответственно. При этом выявлено, что потеря массы УП марки ВКУ-38ТР обусловлена термоокислительной деструкцией фталонитрильной матрицы в поверхностном слое.

3. Показано существенное влияние термостарения на влагопоглощение. Экспонирование образцов УП марки ВКУ-38ТР при температурах 300 и 330 °С приводит к увеличению его предельного влагосодержания в 2,1 и 2,6 раза, а коэффициента диффузии влаги – в 5,9 и 6,2 раза.

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

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. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
4. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
5. Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. Особенности изготовления термостойких углепластиков и изделий из них // *Конструкции из композиционных материалов*. 2016. №1. С. 34–40.
6. Гуляев И.Н. Опыт ВИАМ в разработке высокотемпературных ПКМ // *Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: материалы III Всерос. науч.-техн. конф. (г. Москва, 29 нояб. 2018 г.)*. М.: ВИАМ, 2018. С. 27–36.
7. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
8. Тростянская Е.Б., Михайлин Ю.А., Хохлова Л.Ф. и др. Углепластики на основе полимеризующихся имидов АПИ-2 // *Вопросы авиационной науки и техники*. Сер.: Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 1985. С. 12–19.
9. Domingues D.D., Jones H.N., Keller T.M. The effect of curing additive on the mechanical properties of phthalonitrile-carbon fiber composites // *Polymer Composites*. 2004. Vol. 25. No. 5. P. 554–561.
10. Keller T.M., Dominguez D.D. High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer // *Polymer*. 2005. Vol. 46. No. 13. P. 4614–4618.
11. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
12. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В. Новые термостойкие гетероциклические связующие и экологически безопасные технологии получения композиционных материалов // *Российский химический журнал*. 2010. Т. 54. №1. С. 57–62.
13. Sastri S.B., Keller T.M. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 1998. Vol. 36. P. 1885–1890.

14. Keller T.M. Phthalonitrile-based high temperature resin // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 1988. Vol. 26. P. 3199–3212.
15. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M., Sorathia U. Phtalonitrile-glass fabric composites // *Polymer Composites*. 1997. Vol. 18. No. 1. P. 816–822.
16. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. Phtalonitrile-carbon fiber composites // *Polymer Composites*. 1996. Vol. 17. No. 6. P. 816–822.
17. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате: дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
18. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №9 (69). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 17.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
19. Старцев О.В., Филистович Д.В., Кузнецов А.А. Деформируемость листовых стеклопластиков на основе клеевых препрегов при сдвиговых нагрузках во влажной среде // *Перспективные материалы*. 2004. №1. С. 20–26.
20. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. I. Оценка влияния значимых факторов воздействия // *Деформация и разрушение материалов*. 2019. №12. С. 7–16.
21. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. II. Развитие методов исследования ранних стадий старения // *Деформация и разрушение материалов*. 2020. №1. С. 15–21.
22. Кириллов В.Н., Ефимов В.А. Проблемы исследования климатической стойкости авиационных неметаллических материалов // *75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ»: юбил. науч.-техн. сб.* М.: ВИАМ, 2007. С. 379–388.
23. Startseva L.T., Panin S.V., Startsev O.V., Krotov A.S. Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced plastics after their climatic ageing // *Doklady Physical Chemistry*. 2014. Vol. 456. No. 1. С. 77–81.
24. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №7. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-9-9.
25. Панин С.В. Исследование изменения рельефа поверхности и влагопереноса в полимерных композиционных материалах в процессе климатического старения: дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2015. 131 с.
26. Валева Е.О. Влияние тепловлажностного воздействия на свойства термостойких полимерных композиционных материалов на основе фталонитрильной матрицы: дис. ... канд. техн. наук. М.: МАИ, 2018. 130 с.
27. 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.
28. Булманис В.Н., Старцев О.В. Прогнозирование изменения прочности полимерных волокнистых композитов в результате климатического воздействия. Якутск: Якутский филиал СО АН СССР; Институт физико-технических проблем Севера, 1988. 32 с.
29. Vapiron Y.M., Krivonos V.V., Startsev O.V. Interpretation of the anomalous change in the properties of carbon-fiber-reinforced plastic KMU-1u during aging in different climatic regions // *Mechanics of Composite Materials*. 1994. Vol. 30. No. 2. P. 190–194.
30. Николаев Е.В., Кириллов В.Н., Скирта А.А., Гращенко Д.В. Исследование закономерностей влагопереноса и разработка стандарта по определению коэффициента диффузии и предельного влагосодержания для оценки механических свойств углепластиков // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №3. С. 44–48.

31. Старцев О.В., Сортияков Е.Д., Исупов В.В. и др. Акустическая спектроскопия полимерных композитных материалов, экспонированных в открытом космосе // Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных сред: труды Всерос. науч.-техн. конф. / под ред. О.В. Старцева, Ю.Г. Ворова. Барнаул: Изд-во АГУ, 1997. С. 32–39.
32. Issouпов V.V., Krotov A.S., Startsev O.V. et al. Moisture diffusion properties of carbon/epoxy and glass/epoxy composite materials after exposure to low earth orbit space environment // Water Transport in Synthetic Polymers. New York, 2003. P. 179–189.
33. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №11. С. 2–16.
34. Гуляев И.Н., Зеленина И.В., Валева Е.О., Шведкова А.К. Исследование влияния повышенной температуры и влажности на свойства термостойких углепластиков // Конструкции из композиционных материалов. 2015. №3 (139). С. 55–61.

РЕШЕНИЕ

**VI ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«РОЛЬ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ
СТРАТЕГИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ РАЗВИТИЯ МАТЕРИАЛОВ
И ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ НА ПЕРИОД ДО 2030 ГОДА»**

30 июня 2020 г.

ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва

В работе VI Всероссийской научно-технической конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» (далее – конференция), проведенной во ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ 30 июня 2020 г., приняли участие специалисты организаций, занимающихся разработкой, производством и применением материалов и технологий нового поколения, представители Российской академии наук, научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений.

По итогам обмена мнениями по тематике конференции ее участники решили:

1. Признать фундаментальные и фундаментально-ориентированные исследования, проводимые ведущими научно-исследовательскими организациями, государственными научными центрами совместно с институтами РАН, национальными исследовательскими университетами и высшими профессиональными образовательными учреждениями, основой для дальнейшего развития деятельности по созданию материалов нового поколения в рамках реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года.

2. В докладах, представленных на конференции, отражены результаты реализации крупных комплексных инновационных проектов, носящих системный характер, которые стали значительным вкладом в научно-технологическое развитие России. Необходимо отметить, что эти результаты были получены, несмотря на проблемы, имеющиеся в области нормативно-правового обеспечения данной деятельности.

Для распространения практики реализации крупных комплексных инновационных проектов полного цикла необходимо активизировать работу по подготовке нового федерального закона взамен Федерального закона №127-ФЗ «О науке и государственной научно-технической политике», который утратил свою определяющую роль и ключевое значение для установления целостной системы, направленной на реализацию научной, научно-технической и инновационной деятельности.

Новый законопроект должен стать механизмом реализации Стратегии научно-технологического развития и обеспечить взаимосвязь научной, научно-технической и инновационной деятельности.

Поручить организационному комитету подготовить обращение в Минобрнауки России, направленное на ускорение работы над новым федеральным законом.

3. Организационному комитету подготовить обращения в РФФИ, РНФ и ФПИ о проведении отдельных конкурсов в области критически важных технологий, включая фундаментальные и поисковые исследования по направлениям, соответствующим приоритетам Стратегии научно-технологического развития.

4. Отметить высокий научный уровень представленных докладов. По итогам работы конференции подготовить и издать сборник научных статей по тематике конференции.

5. Выразить признательность руководству ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ и партнерам конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» за ее организацию и проведение.

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками конференции.