

№7

(101)

2021



ISSN 2307-6046

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 7 (101) июль 2021

Учредитель периодического издания:

ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор:

Каблов Е.Н. академик РАН, профессор (ФГУП «ВИАМ»)

Заместитель председателя совета – заместитель главного редактора:

Антипов В.В. канд. техн. наук (ФГУП «ВИАМ»)

Члены совета:

Гейкин В.А. докт. техн. наук, профессор (АО «ОДК»)

Демонис И.М. канд. техн. наук

Кокорин В.Н. докт. техн. наук, профессор (Ульяновский государственный
технический университет)

Лаптев А.Б. докт. техн. наук (ФГУП «ВИАМ»)

Леонтьев Л.И. академик РАН, профессор (РАН)

Ночовная Н.А. докт. техн. наук (ФГУП «ВИАМ»)

Пенязьков О.Г. академик НАН Беларуси, профессор (Институт тепло-
и массообмена им. А.В. Лыкова, Беларусь)

Петрова А.П. докт. техн. наук, профессор (ФГУП «ВИАМ»)

Райтер Г. докт. наук (ALD Vacuum Technologies GmbH, Германия)

Старцев В.О. докт. техн. наук (ФГУП «ВИАМ»)

Стороженко П.А. чл.-корр. РАН, профессор (АО «ГНИИХТЭОС»)

Тимофеев А.Н. докт. техн. наук (ОАО «Композит»)

Аграфенина Е.А. ответственный секретарь (ФГУП «ВИАМ»)

Издатель: ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

Редакция:

редакторы – Е.А. Аграфенина, Ю.В. Коломиец;
корректор – И.С. Туманова; верстка – М.С. Закржевская

Ответственный за выпуск – Д.С. Лаврищев

Адрес редакции:

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, 17
Тел.: +7 (499) 263-89-50, +7 (499) 263-87-37; факс: +7 (499) 267-86-09;
e-mail: admin@viam.ru; сайт: <http://viam-works.ru>

Свидетельство о регистрации средства массовой информации Эл № ФС77-52548 от 21.01.2013 г.

Распространяется бесплатно посредством информационно-телекоммуникационной сети Интернет.

Журнал включен в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы
основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук.

Журнал входит в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Журнал входит в Международную ассоциацию издателей

(PILA – Publishers International Linking Association) и участвует в проекте CrossRef.

Всем статьям, публикуемым в журнале, присваиваются индексы DOI (Digital Object Identifier).

ТРУДЫ ВИАМ

TRUDY VIAM

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Жаропрочные сплавы и сталиHeat-resistant alloys and steels

Никифоров А.А., Демин С.А., Хмелева К.М.
Электрохимическая обработка деталей,
полученных методом селективного ла-
зерного сплавления

3

Nikiforov A.A., Demin S.A., Khmeleva K.M.
**Electrochemical treatment of parts ob-
tained by selective laser fusion**

Легкие сплавыLight-metal alloys

Асташкин А.И., Бабанов В.В., Селива-
нов А.А., Ткаченко Е.А. Структура и свой-
ства массивных поковок с пониженным
уровнем остаточных напряжений из
алюминиевого сплава 1933сб сбаланси-
рованного состава

13

*Astashkin A.I., Babanov V.V., Selivanov A.A.,
Tkachenko E.A.* **Structure and properties of
massive forgings with a reduced level of
residual stresses made of aluminum alloy
1933sb of balanced composition**

Васильев А.И., Панин П.В., Путырский С.В.,
Рогалев А.М. Исследование влияния го-
рячего изостатического прессования и
термической обработки на структуру и
свойства синтезированных заготовок
материала марки ВТ6-ПС

22

*Vasilev A.I., Panin P.V., Putyrskiy S.V., Roga-
lev A.M.* **Investigation of hot isostatic pres-
sing and heat treatment effect on structure
and mechanical properties of 3D-printed
samples made from VT6-PS grade material**

Скупов А.А., Свиридов А.В., Ходакова Е.А.,
Афанасьев-Ходыкин А.Н. Создание не-
разъемных соединений из интерметал-
лидных титановых сплавов (обзор)

31

*Skupov A.A., Sviridov A.V., Khodakova E.A.,
Afanasev-Khodykin A.N.* **Creation of joints
from intermetallic titanium alloys (review)**

Макушина М.А., Кочетков А.С., Ночовная Н.А.
Литейные титановые сплавы для авиа-
ционной техники (обзор)

39

*Makushina M.A., Kochetkov A.S., Nochov-
naya N.A.* **Cast titanium alloys for aviation
equipment (review)**

Полимерные материалыPolymer materials

Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А.,
Павленко С.А., Гусева М.А., Пыхтин А.А., Ла-
рионов С.А. Исследование влияния теп-
лового режима FDM-печати на структу-
рирование и коробление образцов по-
лиэтилена

48

*Kablov E.N., Kondrashov S.V., Melnikov A.A.,
Pavlenko S.A., Guseva M.A., Pykhtin A.A.,
Larionov S.A.* **Investigation of the influence
of the thermal regime of FDM printing on
the structuring and warping of polyeth-
ylene samples**

<u>Композиционные материалы</u>	<u>Composite materials</u>
Шульдешов Е.М., Краев И.Д., Образцова Е.П. Материалы для звукопоглощающих конструкций авиационных двигателей (обзор)	59 Shuldeshov E.M., Kraev I.D., Obratsova E.P. Materials for sound-proof designs of aircraft engines (review)
Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор)	73 Zagora A.G., Tkachuk A.I., Terekhov I.V., Mukhametov R.R. Methods of chemical modification of epoxy oligomers (review)
<u>Защитные и функциональные покрытия</u>	<u>Protective and functional coatings</u>
Дуюнова В.А., Оглодков М.С., Герасимов М.В., Козлов И.А., Князев А.В. Особенности формирования электролитно-плазменных покрытий из никельсодержащих электролитов на титановых сплавах	86 Duyunova V.A., Oglochkov M.S., Gerasimov M.V., Kozlov I.A., Knyazev A.V. Features of formation of electrolyte-plasma coatings from nickel-containing electrolytes on titanium alloys
<u>Испытания материалов</u>	<u>Material tests</u>
Воробьев Н.Н., Баринов Д.Я., Зувев А.В., Пахомкин С.И. Расчетно-экспериментальное исследование эффективной теплопроводности волокнистых материалов	95 Vorobev N.N., Barinov D.Ya., Zuev A.V., Pakhomkin S.I. Computational and experimental study of the effective thermal conductivity of fibrous materials
Алексеев А.В., Орлов Г.В., Петров П.С. Анализ катодов на кобальтовой и никелевой основах методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии	103 Alekseev A.V., Orlov G.V., Petrov P.S. Analysis of cobalt and nickel bases cathodes by x-ray fluorescence spectroscopy
<u>Выдающиеся ученые ВИАМ</u>	<u>Outstanding scientists of VIAM</u>
Китаева Н.С., Ширякина Ю.М., Мухаметов Р.Р., Шитов Р.О. Николай Семенович Лезнов: биография и вклад в развитие науки	112 Kitaeva N.S., Shiryakina Yu.M., Mukhametov R.R., Shitov R.O. Nikolay Semenovich Leznov: biography and contribution to the development of science
<u>Конференции ВИАМ</u>	<u>Conferences of VIAM</u>
Решение VII Всероссийской научно-технической конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»	125 The solution of the 7th All-Russian Scientific and Technical Conference «The role of fundamental researches on implementing Strategic areas for development of materials and technologies of their processing up to 2030»

УДК 621.791.724

А.А. Никифоров¹, С.А. Демин¹, К.М. Хмелева¹**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДЕТАЛЕЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-3-12

Использование аддитивных технологий производства деталей – один из главных трендов последних лет в сфере промышленного производства. Применение технологии «послойного выращивания» обеспечивает экономию материалов, значительное сокращение трудоемкости и позволяет создавать детали любых сложности и конфигурации.

Для снижения значений шероховатости поверхности деталей, изготовленных по аддитивной технологии, авторами предложен метод электрохимической обработки в кислотных электролитах, позволяющий добиться снижения значений шероховатости поверхности более чем в 5 раз, по сравнению с исходной, и обрабатывать детали любых сложности и конфигурации.

Ключевые слова: аддитивное производство, электрохимическая обработка, полирование, жаропрочный никелевый сплав, обработка поверхности, шероховатость поверхности.

A.A. Nikiforov¹, S.A. Demin¹, K.M. Khmeleva¹**ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF PARTS OBTAINED
BY SELECTIVE LASER FUSION**

The use of additive technologies for the production of parts is one of the main trends in recent years in the field of industrial production. *Application of the technology of «layer-by-layer growing» provides savings in materials, a significant reduction in labor intensity, and allows you to create parts of any complexity and configuration.*

To reduce the surface roughness values of parts manufactured using additive technology, the authors proposed a method of electrochemical treatment in acid electrolytes, which makes it possible to achieve a decrease in surface roughness values by more than 5 times compared to the original one, and to process parts of any complexity and configuration.

Keywords: additive manufacturing, electrochemical machining, polishing, high-temperature nickel alloy, surface treatment, surface roughness.

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

Введение

В настоящее время в качестве приоритетов технологического развития все больше предлагаются перспективные технологии, основанные на широком применении новых материалов, информационных технологий и глубокой автоматизации производственных процессов [1].

Технологии изготовления деталей методом прямого или селективного лазерного сплавления (СЛС) обеспечивают получение детали или заготовки в одну стадию инновационной (оригинальной) геометрической формы со сложной конфигурацией и наличием внутренних труднодоступных поверхностей [2].

Исследования показывают, что экономия сырья при использовании аддитивных технологий может достигать 75 %, тогда как в традиционных технологиях использование материала составляло в лучшем случае 50 %, а в некоторых видах обработки – не более 20–30 % [3].

Основным показателем качества поверхности детали является шероховатость поверхности, т. е. совокупность чередующихся впадин и выступов. Высокие значения шероховатости поверхности снижают такие эксплуатационные характеристики, как износостойкость, герметичность соединения, усталостная прочность детали, поверхностная теплопроводность и коррозионная стойкость [4]. Шероховатость поверхности может нарушать характер сопряжения деталей за счет смятия или интенсивного износа выступов профиля, в стыковых соединениях из-за значительной шероховатости снижается жесткость стыков, что может вызывать повышенный износ уплотнительных материалов, а также снижать качество лакокрасочных покрытий. Сильное влияние шероховатость оказывает на точность измерения деталей [5].

С повышением шероховатости облегчается смачивание металла и на его поверхности формируется больше активных мест, что увеличивает концентрацию реакционноспособных частиц коррозионной среды. На более гладкой поверхности формируется более плотная и однородная пленка оксидов, защищающих металл в начальный период развития коррозии [6].

Применение традиционных технологий обработки поверхности для деталей сложной конфигурации, полученных методом СЛС, трудоемко и не всегда обеспечивает требуемый результат, особенно на внутренних поверхностях [7].

Электрохимическая обработка поверхности позволяет добиться равномерного снижения шероховатости на всей поверхности детали при высокой скорости проведения процесса. Однако из-за неравномерного распределения силовых линий электрического тока по поверхности детали сложного профиля процесс электрохимической обработки деталей, полученных методом СЛС, требует выбора технологических параметров режима обработки для каждой детали [8].

Материалы и методы

Для исследований использованы образцы из жаропрочного никелевого сплава ВЖ159, полученные методом СЛС на оборудовании Concept Laser M2 Cusing в среде азота, вырабатываемого штатным генератором Midigas 2 фирмы Concept Laser (Германия).

Горячее изостатическое прессование (ГИП) осуществляли в газостате Quintus-16 фирмы ASEA (Швеция).

Для полирования образцов (режим полирования: температура 70 °С, плотность тока от 25 до 100 А/дм²) использовали электролит следующего состава, г/л [9]:

H ₃ PO ₄ (плотность 1,65 г/см ³)	500–1100
H ₂ SO ₄ (плотность 1,85 г/см ³)	250–550
CrO ₃	30

Электрохимическую обработку образцов жаропрочного никелевого сплава ВЖ159 осуществляли при помощи источника тока Flex Kraft 1M.

Параметры шероховатости определяли на лазерном 3D-профилометре Olympus LEXT OLS 4100.

Фотографирование поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе Phenom Pro X.

Результаты и обсуждение

Для исследования влияния режимов электрохимической обработки поверхности деталей, полученных методом СЛС, выбран жаропрочный никелевый сплав ВЖ159, имеющий высокие показатели свариваемости, применяемый для изготовления деталей камеры сгорания ГТД: жаровой трубы авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) и статорных элементов газотурбинных установок (ГТУ) [10–15].

Поверхность образца из сплава ВЖ159, полученного методом СЛС, имеет волнообразный рельеф поверхности и содержит включения частиц исходного порошкового материала. На поверхности образца площадью 1 см^2 содержится $\sim(60\text{--}80)$ частиц диаметром 20–40 мкм (рис. 1), что составляет исходную шероховатость R_a на уровне от 8 до 12 мкм.

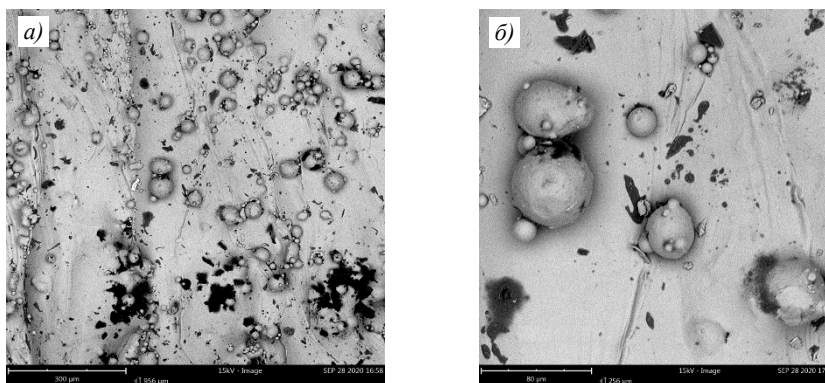


Рис. 1. Структура ($a - \times 1000$; $b - \times 1500$) поверхности образца из сплава ВЖ159, полученного методом СЛС

Волнообразный рельеф поверхности повторяется с периодичностью в 100–150 мкм. Такая структура образуется из-за выхода граней плоскости спекания слоя порошкового материала на поверхность.

Процесс электрохимической обработки происходит в растворе электролита при подключении детали в качестве анода и пропускании прямого электрического тока. Электролит представляет собой концентрированный раствор кислот с функциональными добавками. В процессе полирования рекомендуется перемешивать раствор или встряхивать детали в емкости. Это дает возможность устранять скопление пузырьков водорода на отдельных участках детали, что повышает качество обработки поверхности [16].

Сглаживание шероховатостей электрохимической обработкой связано с неравномерностью вторичного распределения тока по микрорельефу поверхности анода (детали) и концентрационными изменениями в прианодном слое электролита. Скорость растворения металла возрастает с уменьшением толщины вязкого прианодного слоя электролита на участках микровыступов поверхности. Эти факторы действуют при сглаживании сравнительно больших шероховатостей, но теряют свое значение по мере их уменьшения [17].

Формирование на аноде в процессе электрохимической обработки пассивирующей пленки способствует повышению электрохимической однородности ее поверхности, так как преимущественное растворение происходит на участках неоднородностей структурного и микрогеометрического происхождения, где толщина пленки меньше (рис. 2) [18].

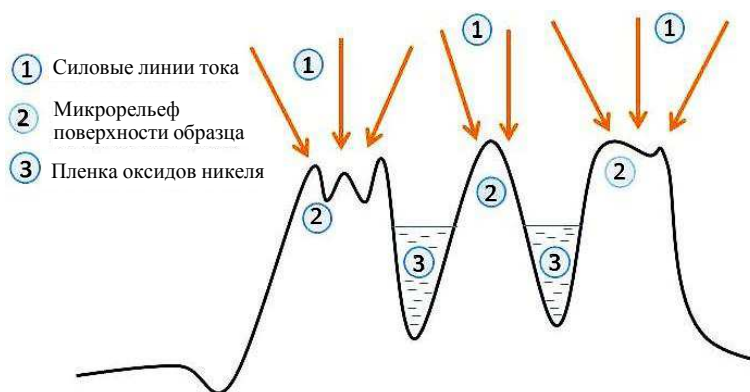


Рис. 2. Схема распределения силовых линий тока на поверхности образца из сплава ВЖ-159

На аноде одновременно происходит формирование и растворение оксидной пленки. Если скорость ее формирования относительно скорости травления больше, то результатом электролиза может стать образование оксидного слоя большой толщины. Преобладание процесса растворения пленки приведет к избыточному травлению металла. Эффект сглаживания неровностей наступает лишь при близких скоростях обоих процессов.

Повышение температуры электролита до 65–70 °С способствует значительному улучшению внешнего вида образцов из жаропрочных никелевых сплавов. Это обусловлено тем, что процесс химического растворения оксидов металлов, входящих в состав сплавов, облегчается при увеличении температуры раствора. Частичное растворение оксидного слоя способствует повышению выхода по току реакции анодного растворения металла. При этом обеспечение баланса между процессами электрохимического образования поверхностных оксидов и их химического растворения способствует сглаживанию микропрофиля поверхности [19].

Влияние неоднородности поверхности на анодный процесс может быть столь велико, что пассивирующая оксидная пленка не способна его нивелировать, и тогда возникают дефекты поверхности – точечное травление, полосчатость и неравномерный блеск. Предотвратить появление дефектов можно за счет создания более совершенного пассивирующего слоя, что достигается введением в электролит хроматов. Изменение структуры и свойств пассивирующей пленки приводит и к изменению свойств поверхности анода. Уменьшается поверхностное натяжение на границе раздела «металл–газ», что облегчает отрыв выделяющихся при электролизе пузырьков кислорода и способствует предотвращению возникновения точечного травления.

Исследовано изменение шероховатости поверхности и массы образцов из сплава ВЖ159, полученного методом СЛС, в зависимости от плотности тока и продолжительности электрохимической обработки (рис. 3).

В процессе электрохимической обработки установлены нелинейная зависимость изменения шероховатости поверхности образцов от плотности тока и линейное изменение убыли массы. В начальный момент процесса (от 0 до 3 мин) при значительной высоте участков поверхности с включениями макроразмерных частиц сказывается повышенная концентрация силовых линий тока на их вершинах, что сопровождается уменьшением их высоты. Увеличение продолжительности процесса (от 3 до 7 мин) приводит к дальнейшему выравниванию рельефа, однако при этом происходит также убыль массы металла на участках поверхности, прилегающих к макрочастицам. Скорость убыли массы металла снижается, а радиус закругления вершин увеличивается по мере их (вершин) скругления и перехода к волнообразному микрорельефу. После перехода к волнообразному рельефу скорость выравнивания поверхности существенно замедляется.

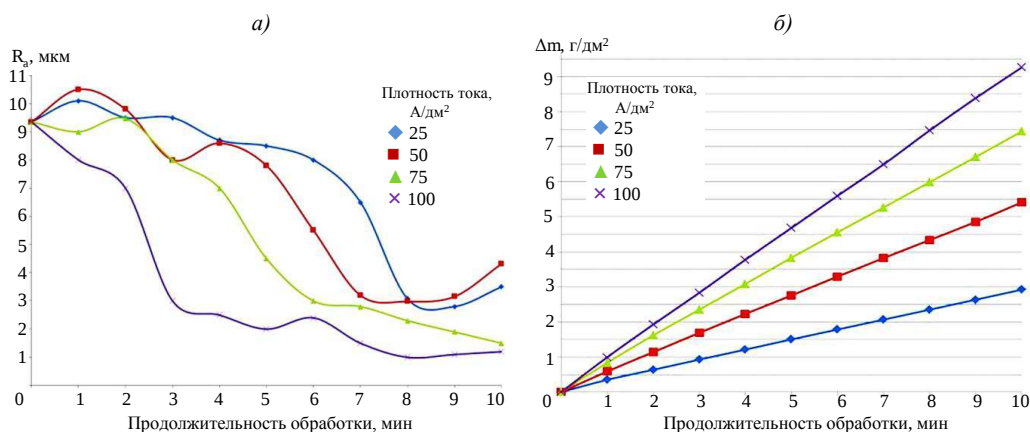


Рис. 3. Изменение значений шероховатости поверхности (а) и массы (б) образца из сплава ВЖ159, полученного методом СЛС, в зависимости от плотности тока и продолжительности электрохимической обработки

При плотности тока 100 А/дм^2 шероховатость образцов достигает значений до $2,5 \text{ мкм}$ со второй минуты проведения процесса, и далее скорость процесса существенно замедляется, что объясняется снижением концентрации силовых линий тока на участках с макрорельефом и повышенной шероховатостью, а также более равномерным их распределением по рельефу поверхности образца. При снижении плотности тока электрохимической обработкой наблюдается аналогичный эффект изменения шероховатости, однако изменение значений шероховатости более плавное, что связано с более низкой скоростью процесса. На рис. 4 и 5 показан внешний вид участков образцов из сплава ВЖ159 после электрохимической обработки поверхности при различной плотности тока в течение 3; 5 и 10 мин.

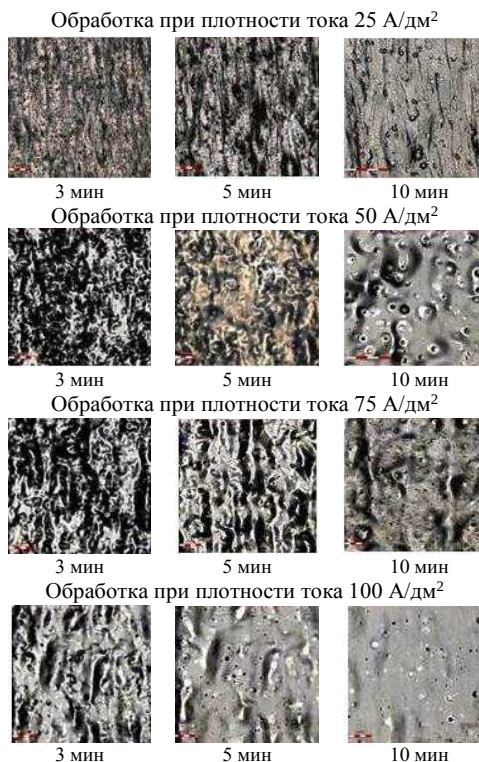


Рис. 4. Участки поверхности образцов из сплава ВЖ159 в зависимости от плотности тока и продолжительности обработки

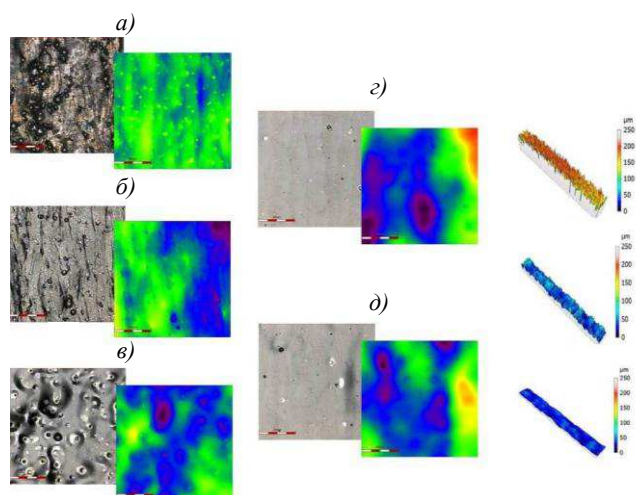


Рис. 5. Морфология поверхности образцов (*a* – без обработки) из сплава ВЖ159 после 10 мин электрохимической обработки при плотности тока 25 (*б*), 50 (*в*), 75 (*г*) и 100 А/дм² (*д*)

Увеличение продолжительности процесса электрохимической обработки способствует значительному сглаживанию рельефа поверхности образцов, однако при этом существенно увеличивается убыль массы металла. На рис. 6 представлена динамика изменения толщины образцов из сплава ВЖ159 в зависимости от плотности тока и продолжительности обработки и микрошлиф образцов, полученных при электрохимической обработке при плотности тока 100 А/дм².

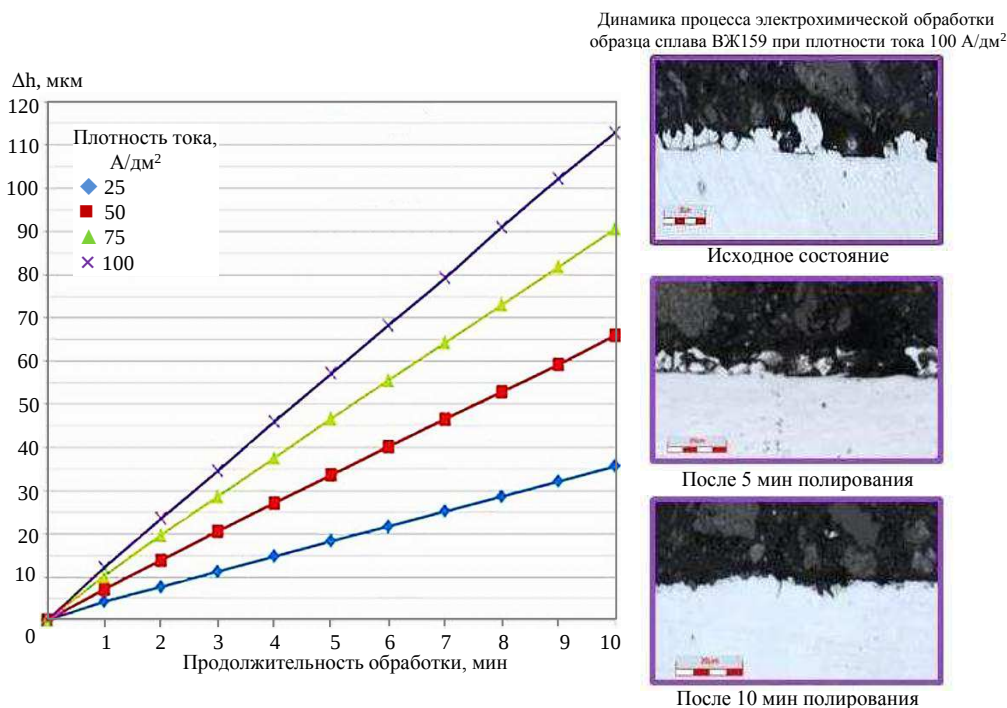


Рис. 6. Динамика изменения толщины образцов из сплава ВЖ159 в зависимости от плотности тока и продолжительности обработки

Для изучения механизма электрохимической обработки деталей, полученных методом СЛС, исследовано изменение параметров шероховатости R_{ku} и R_{sk} .

Параметр R_{ku} , определяющий островершинность профиля, характеризует остроту кривой плотности распределения выступов и впадин (рис. 7). Если значительная часть выступов и впадин сконцентрирована около средней линии поверхности, то параметр $R_{ku} = 3$.

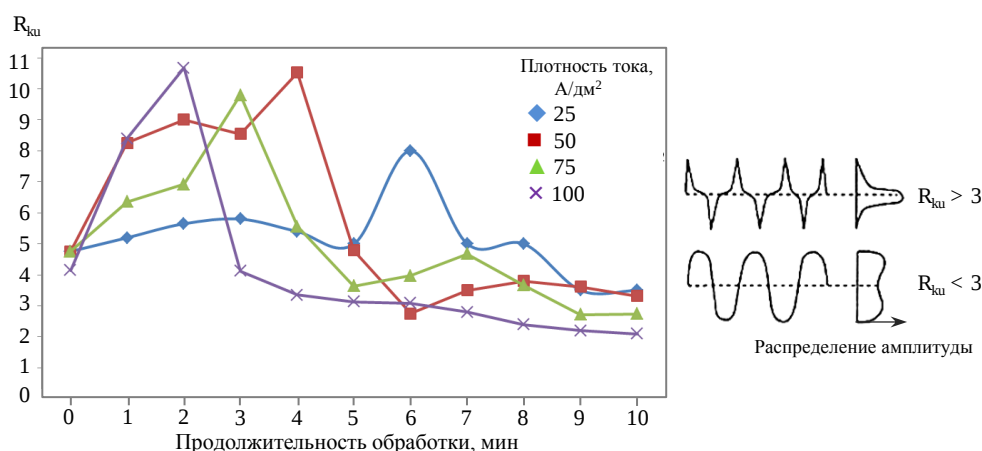


Рис. 7. Зависимость плотности распределения выступов и впадин на поверхности образцов из сплава ВЖ159 от плотности тока и продолжительности обработки

Увеличение значений параметра R_{ku} в начальный период обработки может свидетельствовать о том, что идет заострение частиц порошка, оставшихся на поверхности детали, а резкое снижение значений параметра R_{ku} в промежутке времени обработки от 3 до 5 мин – о полном растворении частиц порошка.

На основании полученных данных можно предположить, что процесс электрохимической обработки деталей, изготовленных методом СЛС и имеющих макрошероховатости на поверхности в виде частиц радиусом от 9 до 20 мкм, идет с большей интенсивностью на основной поверхности детали и меньшей – на поверхности частиц, что связано с различными значениями электрического сопротивления (рис. 8).

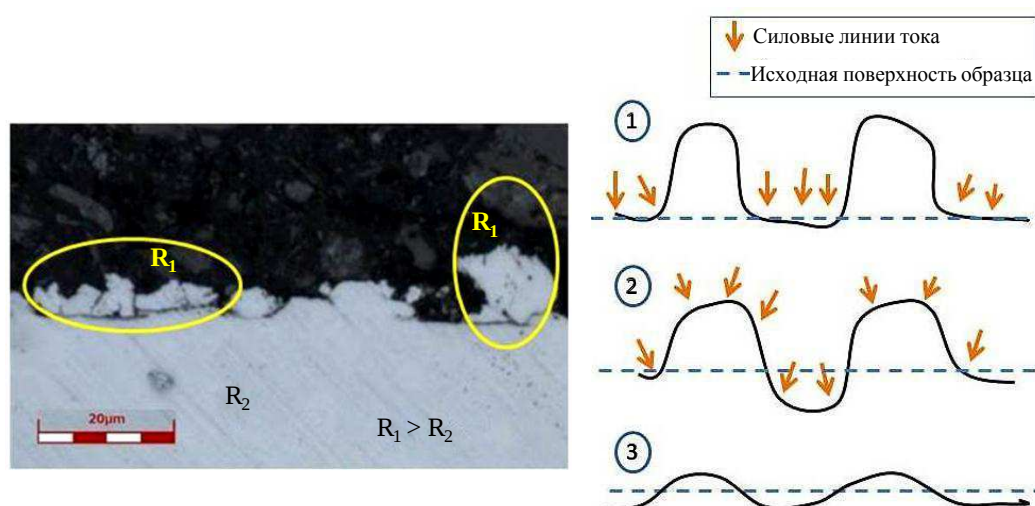


Рис. 8. Схема процесса электрохимической обработки деталей, полученных методом СЛС

По мере увеличения продолжительности процесса растет сопротивление на основной поверхности, что приводит к началу травления макрочастиц, постепенному

выравниванию профиля поверхности и переходу его к волнообразному рельефу с выравниванием силовых линий электрического тока, что значительно замедляет процесс сглаживания материала. При переходе к волнистому рельефу изменяется параметр R_{sk} , определяющий зависимость асимметрии неровности профиля поверхности (рис. 9).

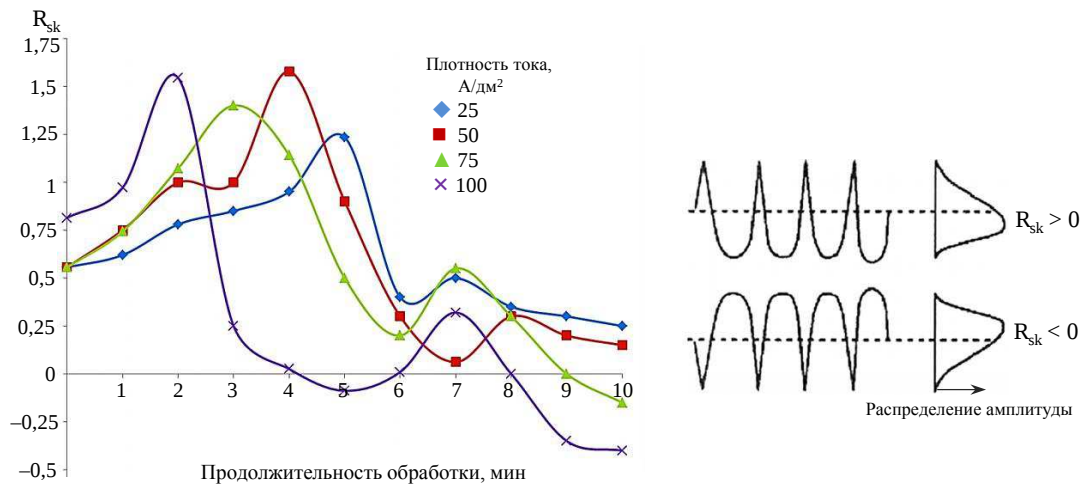


Рис. 9. Зависимость асимметрии неровности профиля поверхности образцов из сплава ВЖ159 от плотности тока и продолжительности обработки

При электрохимической обработке поверхностей сглаживаются прежде всего периодические неровности, идентичные по высоте и конфигурации, закономерность которых задана режимом формирования детали. Случайные, хаотично расположенные неровности неодинаковы по высоте и форме, поэтому сглаживаются менее интенсивно и полно. Микропрофиль изменяется в направлении преобразования его неровностей в более пологий вид со скругленными вершинами, что также с большей интенсивностью происходит у периодических неровностей.

Дальнейшее увеличение продолжительности электрохимической обработки (>10 мин) приводит к точечному растравливанию поверхности и образованию питтингов (рис. 10).

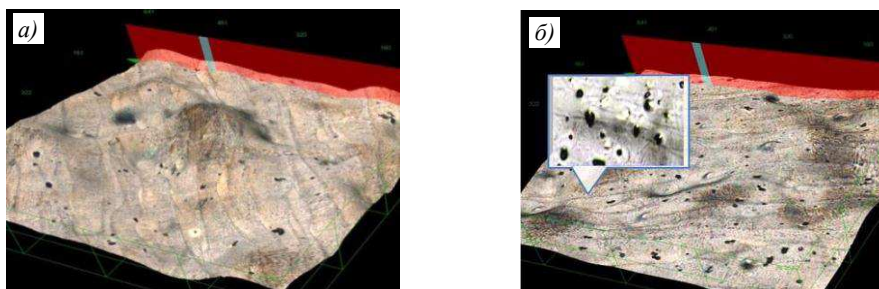


Рис. 10. Рельеф поверхности образца из сплава ВЖ159, полученного методом СЛС, после электрохимической обработки в течение 10 (а) и 15 мин (б) при плотности тока 100 А/дм²

Применение соединений Cr^{+6} замедляет процесс питтингообразования на поверхности жаропрочного сплава ВЖ159 благодаря созданию дополнительного пассивирующего слоя, однако по мере снижения шероховатости образца влияние ингибирования в процессе травления сплава пассивирующего слоя снижается, в результате чего возрастает скорость травления сплава в ортофосфорной кислоте.

Заключения

Проведенные исследования по применению процесса электрохимической обработки образцов из жаропрочного никелевого сплава ВЖ159 доказали его эффективность – шероховатость снизилась в 5 раз по сравнению с исходными значениями. Таким образом, процесс электрохимической обработки является перспективным для обработки деталей, полученных методом СЛС, и обладает рядом преимуществ по сравнению с другими видами обработки. Процесс относительно простой и малозатратный, а на многих предприятиях уже имеется инфраструктура и необходимое оборудование.

Электрохимическая обработка в электролитах на основе неорганических кислот целесообразна там, где затруднено или невозможно провести механическую обработку (труднодоступные внутренние полости). При применении локального инструмента или экранов возможно также выборочно обрабатывать участки детали.

Дополнительно электрохимическую обработку можно использовать для снижения массы детали или утонения отдельных ее участков.

Внедрение в промышленность процесса изготовления деталей методом СЛС с последующей электрохимической обработкой может способствовать развитию рецептов электролитов с целью снижения их агрессивности, применению более эффективных добавок, влияющих на приэлектродный слой, а также развитию технологических приемов, улучшающих качество обработки поверхности, таких как использование нестационарных режимов электрического тока, ультразвуковой обработки и др.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Порошки избавляют от лишнего // Эксперт. 2014. № 49 (926). С. 46–51.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В., Прагер С.М. Эволюция структуры и свойств высокохромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч. I // Материаловедение. 2019. № 3. С. 9–17. DOI: 10.31044/1684-579X-2019-0-3-9-17.
4. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // Металлы Евразии. 2017. № 1. С. 2–6.
5. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика. Влияние на свойство металлов. 2-е изд., перераб. Л.: Машиностроение, 1987. С. 17–19.
6. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. С. 216.
7. Суслов А.Г. Качество поверхности слоя деталей машин. М.: Машиностроение, 2000. С. 320.
8. Амирханова Н.А., Хамзина А.Р. Электрохимическое полирование жаропрочных никель-хромовых сплавов ХН45МВТЮБР и ХН50ВМТЮБ // Металлообработка. 2008. № 1 (43). С. 17–21.
9. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование. М.: Машиностроение, 1987. С. 27.
10. Инженерия поверхности детали / под ред. А.Г. Суслова. М.: Машиностроение, 2008. С. 42.
11. Фарафонов Д.П., Лещев Н.Е., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Артеменко Н.И. Абразивно-износостойкие материалы для уплотнений проточной части ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 67–74. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-67-74.
12. Рассохина Л.И., Битюцкая О.Н., Гамазина М.В., Ечин А.Б. Отработка технологического процесса получения отливок деталей газотурбинных двигателей «диффузор» из сплава ВЖ159 в условиях машиностроительного предприятия // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-20-28.

13. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
14. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г., Ригин В.Е. Ресурсосберегающие технологии выплавки перспективных литейных и деформируемых супержаропрочных сплавов с учетом переработки всех видов отходов // Электromеталлургия. 2016. № 9. С. 30–41.
15. Горбовец М.А., Беляев М.С., Рыжков П.В. Сопротивление усталости жаропрочных никелевых сплавов, полученных методом СЛС // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 50–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-50-55.
16. Лощинин Ю.В., Пахомкин С.И., Размахов М.Г. Температуры фазовых превращений и калориметрический анализ порошковых композиций жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 79–85. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-79-85.
17. Когаев В.П., Махутов Н.А., Гусенков А.П. Расчеты деталей машин и конструкций на прочность и долговечность. М.: Машиностроение, 1983. С. 224.
18. Шибяев Б.А., Балмасов А.В. Электрохимическое полирование конструкционных легированных сталей // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. № 2. С. 24–25.
19. Донцов М.Г., Балмасов А.В., Семенова Н.В. Химическое и электрохимическое полирование меди – сходства и различия. II. Влияние поверхности слоев // Известия вузов. Сер.: Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. № 12. С. 54–58.

УДК 669.715

*А.И. Асташкин¹, В.В. Бабанов¹, А.А. Селиванов¹, Е.А. Ткаченко¹***СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАССИВНЫХ ПОКОВОК С ПОНИЖЕННЫМ УРОВНЕМ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1933сб СБАЛАНСИРОВАННОГО СОСТАВА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-13-21

В статье по результатам сравнительных исследований и испытаний показаны преимущества массивных поковок с пониженным уровнем остаточных напряжений из алюминиевого сплава 1933сб сбалансированного состава по сравнению с аналогичными серийными полуфабрикатами. Массивные поковки толщиной 100–150 мм из сплава 1933сб, подвергнутые правке сжатием в свежезакаленном состоянии, имеют пониженный (более чем в 2 раза) уровень закалочных остаточных напряжений при повышенных прочностных характеристиках (на 30–40 МПа и более), особенно в поперечном по толщине направлении (более чем на 10 %), уровне относительного удлинения и вязкости разрушения.

Ключевые слова: сплав 1933сб, массивные поковки, остаточные напряжения, механические свойства, коррозионные свойства, вязкость разрушения.

*A.I. Astashkin¹, V.V. Babanov¹, A.A. Selivanov¹, E.A. Tkachenko¹***STRUCTURE AND PROPERTIES OF MASSIVE FORGINGS WITH A REDUCED LEVEL OF RESIDUAL STRESSES MADE OF ALUMINUM ALLOY 1933sb OF BALANCED COMPOSITION**

Based on the results of comparative studies and tests, the article shows the advantages of massive forgings with a reduced level of residual stresses made of 1933sb alloy balanced composition in comparison with similar serial semi-finished products. Massive forgings with a thickness of 100–150 mm from a 1933sb alloy of a balanced composition have a lower (more than 2 times) level of quenching residual stresses with strength characteristics increased (by 30–40 MPa and higher), especially in the direction of transverse in thickness (more than 10 %), the level of elongation and fracture toughness.

Keyword: alloy 1933sb, forgings, residual stresses, mechanical properties, corrosion properties, fracture toughness.

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

Введение

В настоящее время существенно возросли требования к служебным и технологическим характеристикам материалов в целях обеспечения снижения массы и повышения экономической эффективности изделий авиационной и ракетно-космической техники нового поколения. Сплавы цинковой группы, особенно в виде кованных, прессованных и катаных полуфабрикатов, применяемых для изготовления сложноконтурных деталей силового каркаса планера самолета, не исчерпали своих потенциальных возможностей. Улучшение комплекса служебных и технологических свойств материалов

является важнейшей задачей современного материаловедения, решение которой позволит обеспечить повышение характеристик ресурса и надежности изделий авиационной и ракетно-космической техники нового поколения наряду с повышением экономической эффективности получения изделий благодаря снижению трудоемкости изготовления деталей и увеличению коэффициента использования материалов [1–11].

При механической обработке деталей, особенно сложной формы, из термоупрочняемых алюминиевых сплавов нередко происходит их коробление, причиной которого являются остаточные закалочные напряжения. Устранение коробления требует проведения дополнительных правильных операций, поскольку существенное отклонение от заданных размеров приводит к браку изделия. Снижение остаточных напряжений в полуфабрикатах позволит существенно сократить трудоемкость термической и механической обработок при изготовлении деталей на самолетостроительных заводах, повысить коэффициент использования материала при обеспечении высокого уровня требований конструкторов к комплексу механических и коррозионных свойств крупногабаритных полуфабрикатов.

Одним из известных и эффективных методов снижения остаточных напряжений является правка полуфабрикатов в свежезакаленном состоянии методами растяжения или сжатия с остаточной деформацией до 3–5 %. Данный метод применяется на металлургических заводах, оснащенных необходимым оборудованием – растяжными машинами и прессами для правки.

В настоящее время для изготовления силовых деталей современных самолетов Sukhoi Superjet 100, MC-21 и других широко используются крупногабаритные массивные поковки из высокопрочного алюминиевого сплава 1933.

Ввиду того, что допустимая толщина полуфабрикатов из алюминиевых сплавов при закалке ограничена их прокаливаемостью, массивные полуфабрикаты на самолетостроительных заводах поставляют без термической обработки и без правки. На самолетостроительных заводах заготовку детали подвергают закалке после черновой механической обработки. При этом в заготовках возникают остаточные закалочные напряжения, которые приводят к нежелательным поводкам и короблению деталей при их окончательной механической обработке. Поэтому на самолетостроительных заводах заинтересованы в получении непосредственно с металлургических заводов массивных полуфабрикатов в термоупрочненном состоянии с пониженным уровнем остаточных закалочных напряжений.

С целью расширения диапазона толщин полуфабрикатов из сплава 1933 в состояниях Т2 и Т3, поставляемых с металлургических заводов с пониженным уровнем остаточных напряжений, необходимо повысить прокаливаемость сплава. В результате ранее проведенных исследований [12, 13] установлено, что при сбалансированном легировании сплава 1933 цинком и магнием (отношение $Zn:Mg \geq 4,0$) его прокаливаемость повышается, что позволяет увеличить толщину закаливаемых поволоков из сплава с 80 до 150 мм без снижения механических и коррозионных свойств, вязкости разрушения и с уменьшением диапазона значений свойств по толщине массивных полуфабрикатов, что обеспечивает возможность снижения уровня остаточных напряжений в полуфабрикатах методом правки в свежезакаленном состоянии на металлургическом заводе.

В данной статье приведены результаты сравнительных исследований и показаны преимущества массивных поволоков с пониженным уровнем остаточных напряжений из сплава 1933 сбалансированного состава по сравнению с аналогичными полуфабрикатами из сплава серийного состава [14, 15].

Материалы и методы

Исследование проводили на массивных поковках толщиной 100–150 мм, изготовленных в производственных условиях АО «АМР» из сплава марки 1933сб по оптимизированной для данного сплава технологии, включающей двухступенчатый режим гомогенизации слитков, обеспечивающий повышение их технологической пластичности, закалку, правку в свежезакаленном состоянии сжатием со степенью остаточной деформации 2–5 % для снижения остаточных напряжений, многоступенчатые режимы старения Т2Н и Т3Н.

Образцы для исследования структуры, определения механических и коррозионных свойств, вязкости разрушения отбирали из различных зон по толщине массивных поковок.

Анализ микроструктуры проводили на микроскопе Olympus GX 51 по методике МР 21-31–85.

Электронно-микроскопические структурные исследования выполняли на просвечивающем электронном микроскопе JEM 200СХ (ЕМ 132039-49) по методике ММ 1.595-17-344–2007. Фольги для исследований изготавливали электроэрозионной резкой, шлифовкой и электролитической полировкой при температуре –38 °С в спиртовом растворе азотной кислоты.

Образцы для определения механических свойств (пределов текучести ($\sigma_{0,2}$) и прочности (σ_B), относительного удлинения (δ) при растяжении) испытывали на машине Zwick/Roell Z250 при комнатной температуре на цилиндрических образцах (по 5 образцов на точку) в соответствии с требованиями ГОСТ 1497–84.

Критический коэффициент вязкости разрушения K_{Ic} при внецентренном растяжении компактных образцов (по 5 образцов на точку) определяли на испытательной машине Walter + Bai LFMZ-250 в соответствии с ОСТ 25.506–85.

Склонность к межкристаллитной коррозии определяли по ГОСТ 9.021–74 (по 6 образцов на точку).

Остаточные напряжения в исследуемых полуфабрикатах, подвергнутых правке в свежезакаленном состоянии, а затем состаренных по режимам Т2Н и Т3Н, оценивали рентгеноструктурным методом на анализаторе остаточных напряжений по методике ММ 1.595-17-225–2004. Расчет значений остаточных напряжений выполняли по методу « $\sin^2\psi$ ». Информационная глубина проникновения рентгеновского пучка составляла 60 мкм.

Результаты и обсуждение

Структура и свойства массивных поковок толщиной 100–150 мм из сплавов 1933сб и 1933

Исследованные поковки из сплава 1933сб, изготовленные из слитков, гомогенизированных по двухступенчатому режиму, и деформированные по оптимальному режимуковки, имеют однородную по толщине частично рекристаллизованную структуру (рис. 1, а, б). В структуре серийных поковок из сплава 1933 отмечается укрупнение микрзерна в центральной зоне по сечению поковки (рис. 1, в, г).

Остаточные напряжения после термической обработки определяли на поверхности поковок в различных зонах по длине и ширине полуфабрикатов. Результаты обработки данных представлены в табл. 1.

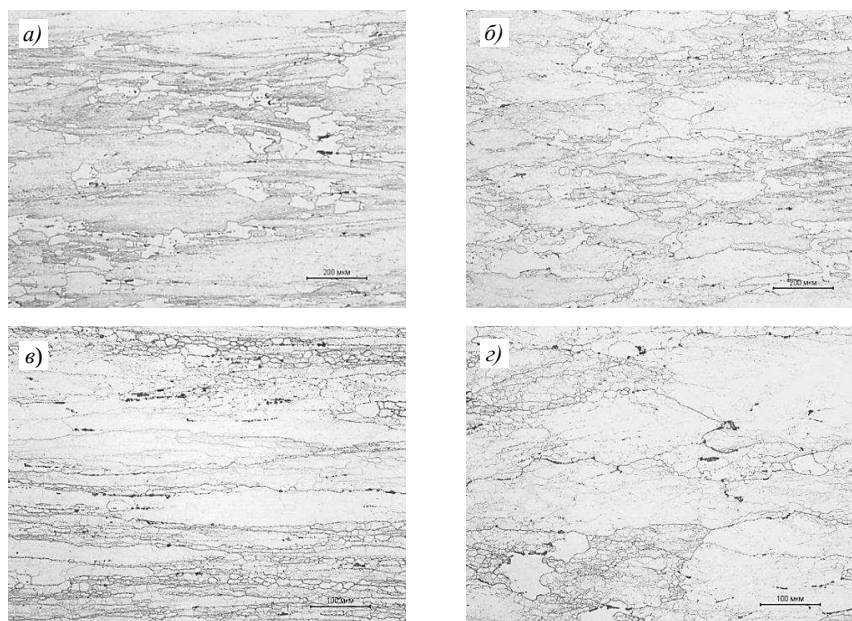


Рис. 1. Микроструктура поверхностной (а, в) и центральной зон (б, з) массивных поковок толщиной 150 мм из сплава 1933сб (а, б) и серийных поковок из сплава 1933 (в, з)

Таблица 1

Остаточные напряжения в поковках толщиной 100–150 мм из сплавов 1933сб и 1933

Сплав	Состояние сплава	Метод обработки	Остаточные напряжения $\sigma_{ост}$, МПа
1933сб	Т2Н	Правка в свежезакаленном состоянии сжатием со степенью деформации 2–5 %	$(-82 \pm 11) \div (-90 \pm 15)$
	Т3Н		$(-72 \pm 30) \div (-78 \pm 12)$
1933	Т2	Без правки	-185 ± 11
	Т3		-156 ± 11

Все измеренные на поверхности поковок напряжения являются напряжениями сжатия. Уровень остаточных напряжений в поковках благодаря правке сжатием снижен более чем в 2 раза. Отмечается тенденция к незначительному уменьшению значений остаточных напряжений в поковках после старения по более высокотемпературному режиму старения Т3Н по сравнению с режимом Т2Н.

Механические свойства и вязкость разрушения

Проведенные испытания показали, что механические свойства исследованных поковок из сплавов 1933сб и 1933 в поверхностной зоне близки между собой и имеют в продольном и поперечном направлениях следующие значения:

- в состоянии Т2Н: $\sigma_b = 500\text{--}525$ МПа, $\sigma_{0,2} = 440\text{--}475$ МПа, $\delta = 11,5\text{--}15$ %;
- в состоянии Т3Н: $\sigma_b = 455\text{--}465$ МПа, $\sigma_{0,2} = 390\text{--}415$ МПа, $\delta = 12,5\text{--}16$ %.

Обусловленное прокаливаемостью различие механических свойств в центральной зоне по толщине полуфабрикатов из сплавов сбалансированного и серийного составов показано в табл. 2.

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что подвергнутые правке сжатием поковки из сплава сбалансированного состава 1933сб имеют уровень прочностных характеристик на 30–40 МПа больше по сравнению с поковками из сплава серийного состава. При этом по уровню относительного удлинения и вязкости разрушения, особенно в направлении по толщине, также имеют преимущество (на ~10 %) поковки из сплава 1933сб.

Таблица 2

**Механические свойства и вязкость разрушения
в центральной зоне поковок толщиной 100–150 мм из сплавов 1933сб и 1933**

Сплав	Состояние сплава	Направление волокна в образце	Предел прочности при растяжении*, МПа	Условный предел текучести*, МПа	Относительное удлинение*, %	Вязкость разрушения*, МПа $\sqrt{м}$
1933сб	Т2Н	Продольное	<u>500–515</u> 505	<u>465–475</u> 470	<u>8,0–8,5</u> 8,0	<u>35,8–36,2</u> 36,0
		Поперечное по толщине	<u>470–475</u> 470	<u>440–450</u> 445	<u>5,5–6,0</u> 5,5	<u>26–28,5</u> 27
1933	Т2	Продольное	<u>460–480</u> 475	<u>410–430</u> 415	<u>6,5–7,5</u> 7,0	<u>32–34</u> 32,5
		Поперечное по толщине	<u>440–455</u> 445	<u>390–420</u> 405	<u>2,0–3,5</u> 3,0	<u>22,3–24</u> 23
1933сб	Т3Н	Продольное	<u>450–460</u> 455	<u>410–430</u> <u>420</u>	<u>9,5–10,5</u> 10,0	<u>41,0–41,8</u> 41,6
		Поперечное по толщине	<u>425–435</u> 430	<u>395–405</u> 400	<u>6,0–7,0</u> 6,5	<u>26,0–28,5</u> 27
1933	Т3	Продольное	<u>410–430</u> 415	<u>330–350</u> 340	<u>7,0–8,0</u> 7,5	<u>40,0–40,8</u> 40,3
		Поперечное по толщине	<u>390–410</u> 395	<u>310–330</u> 315	<u>2,5–4,0</u> 3,0	<u>22,5–25</u> 23,5

* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.

Коррозионные характеристики

Массивные поковки с пониженным уровнем остаточных закалочных напряжений из сплава 1933сб характеризуются высокой коррозионной стойкостью (табл. 3) – склонность к расслаивающей коррозии составляет 2/3 балла в состояниях Т2Н и Т3Н. При испытаниях на стойкость к межкристаллитной коррозии выявляются лишь единичные очаги глубиной, не превышающей 90 мкм. Серийные поковки из сплава 1933 в состояниях Т2/Т3 по коррозионным характеристикам незначительно уступают поковкам из сплава сбалансированного состава.

Таблица 3

Коррозионные свойства поковок толщиной 100–150 мм из сплавов 1933сб и 1933

Сплав	Состояние сплава	Зона вырезки образцов	Расслаивающая коррозия, балл	Межкристаллитная коррозия, мкм
1933сб	Т2Н	Поверхность	2/2	48 (единичные очаги)
		Середина	2/3	90 (единичные очаги)
1933	Т2	Поверхность	3/4	105–175
		Середина	4/4	147–175
1933сб	Т3Н	Поверхность	2/2	42 (единичные очаги)
		Середина	2/2	48 (единичные очаги)
1933	Т3	Поверхность	2/4	50–105
		Середина	3/4	50–70

Электронно-микроскопическое исследование структуры массивных поковок

Полученные различия по уровню механических и коррозионных свойств сравниваемых поковок из сплавов двух составов связаны с особенностями их тонкой структуры.

Более высокая устойчивость твердого раствора сплава 1933сб обеспечивает прокаливаемость по всей толщине массивной поковки – выделения η' -фазы на границах зерен в закаленном состоянии практически отсутствуют (рис. 2, а). В центральной зоне поковки толщиной 150 мм из сплава 1933 стандартного состава происходит распад твердого раствора на границах зерен (рис. 2, б) ввиду недостаточной прокаливаемости, что приводит к снижению прочностных свойств, пластичности и коррозионной стойкости в центральной зоне поковки после старения по сравнению со свойствами аналогичной поковки из сплава 1933сб.

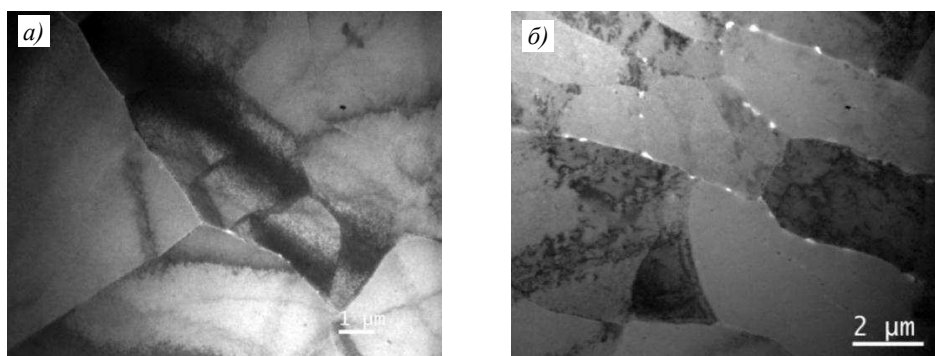


Рис. 2. Микроструктура границ зерен в центральной зоне сечения поволоков толщиной 150 мм из сплавов 1933сб (а) и 1933 (б) после закалки

Заметное влияние на однородность и уровень прочностных свойств и пластичности в поковке оказывает распределение дисперсоидов – частиц β' -фазы округлой формы. Положительное влияние двухступенчатого режима гомогенизации слитков, из которых изготовлены поковки из сплава 1933сб с пониженным уровнем остаточных закалочных напряжений, связано с тем, что частицы β' -фазы распределены равномерно и их количество в объеме материала заметно больше (рис. 3, а), чем в структуре серийной поковки (рис. 3, б).

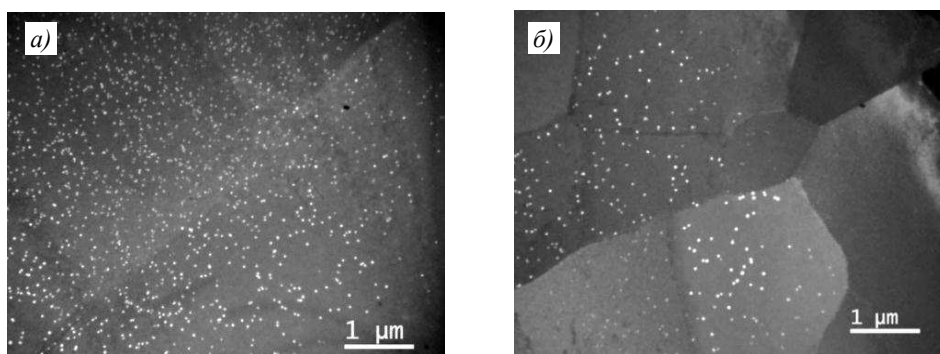


Рис. 3. Распределение дисперсоидов – частиц β' -фазы (Al_3Zr) в образцах из поволоков сплавов 1933сб (а) и 1933 (б)

Характерными упрочняющими фазами для состаренных образцов из сплавов 1933сб и 1933 в состоянии Т2Н являются метастабильные η' -фазы. Для образца из поковки сплава 1933сб в состоянии Т2Н характерен интенсивный распад с выделением η' -фазы (рис. 4, а), размер которой несколько больше, чем у η' -фазы в поковке из сплава 1933 (рис. 4, в). Частицы η' -фазы на границах выделяются равномерно, образуя узкую зону, свободную от выделений (ЗСВ): ~25 нм (рис. 4, б).

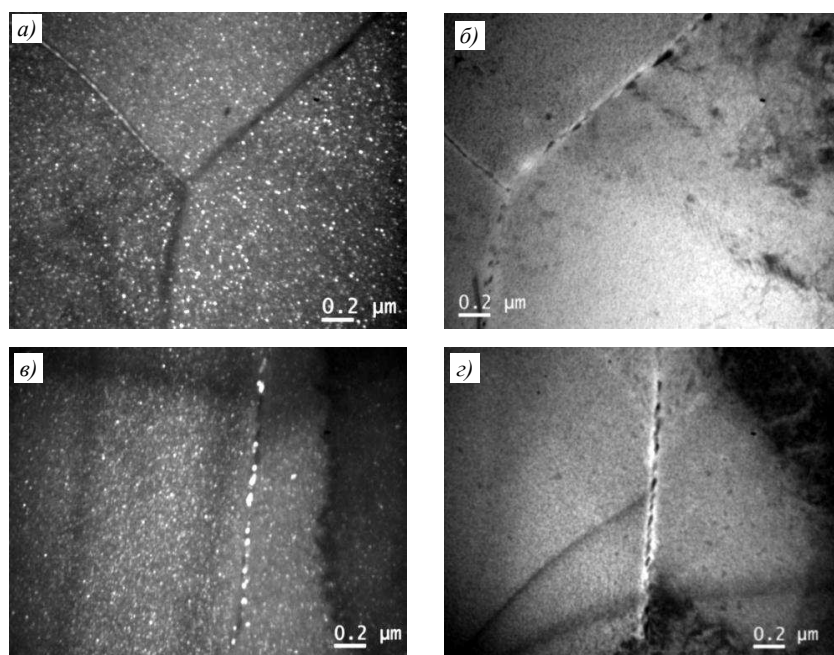


Рис. 4. Выделение упрочняющих частиц η' -фазы в объеме и на границах зерен (а, в) и зоны, свободные от выделений (б, з), в образцах из поковок сплавов 1933сб (а, б) и 1933 (в, з) в состоянии Т2Н (темнопольное (а, в) и светлопольное изображения (б, з))

В структуре образцов из поковки сплава 1933 в состоянии Т2Н по границам наблюдается неравномерный по размеру распад с образованием более широкой ЗСВ: ~ 50 нм (рис. 4, в, з). С такой структурой границы зерен связана большая склонность поковок из сплава 1933 в состоянии Т2Н к межкристаллитной коррозии.

В табл. 4 приведено сравнение данных из нормативной документации (ОСТ, ТУ) по механическим свойствам поковок из высокопрочных сплавов типа 1933 и широко применяемого в авиационных конструкциях среднечугунного ковочного сплава АК6-Т1, а также обобщены данные по значениям остаточных закалочных напряжений в поковках, подвергаемых правке в свежезакаленном состоянии для снижения остаточных напряжений, и в поковках без правки.

Таблица 4

**Основные свойства массивных поковок из сплава
сбалансированного состава 1933сб толщиной 100–150 мм
в состояниях Т2Н/Т3Н в сравнении со сплавами-аналогами [9, 11, 13, 15]**

Свойства	Направ- ление вырезки образца	Значения свойств для поковок из сплава						
		1933сб		1933			АК6	
		в состоянии						
		Т2Н	Т3Н	Т2Н	Т3Н	Т2	Т3	Т1
		после правки сжатием (2–5 %) в свежезакаленном состоянии				без правки		
Предел прочности при растяжении, МПа	Д	≥490	≥440	≥460	≥410	≥480	≥430	≥370
Предел текучести, МПа	Д	≥440	≥380	≥410	≥330	≥430	≥370	≥275
Относительное удлинение, %	Д	≥7	≥8	≥6	≥7	≥6	≥7	≥8
Вязкость разрушения, МПа √м	ДП	≥34	≥39	≥28	≥35	≥39	≥43	≥36
Остаточные напряжения, МПа	–	±82	±75	±110	±110	±180	±156	±135
Толщина поковки при закалке, мм	–	150	150	150	150	80	80	100

Заключения

Массивные поковки толщиной 100–150 мм из сплава сбалансированного состава 1933сб, подвергнутые правке сжатием в свежезакаленном состоянии, имеют пониженный (более чем в 2 раза) уровень закалочных остаточных напряжений при повышенных (на 30–40 МПа) прочностных характеристиках и более высоких, особенно в высотном по толщине направлении (более чем на 10 %), уровнях относительного удлинения и вязкости разрушения по сравнению с аналогичными поковками из сплава марочного состава 1933, а также меньшую склонность к межкристаллитной коррозии.

Повышенный уровень прокаливаемости, механических свойств, вязкости разрушения и коррозионной стойкости поковок из сплава 1933сб в состояниях Т2/Т3 обусловлен большей устойчивостью твердого раствора данного сплава, формированием более однородной структуры частиц дисперсоидов β' -фазы и упрочняющих η' -фаз как в объеме, так и на границах зерен.

Для изготовления крупногабаритных деталей изделий авиационной техники рекомендуется применение массивных поковок из сплава сбалансированного состава 1933сб в состояниях Т2Н/Т3Н с пониженным уровнем остаточных закалочных напряжений, что позволит исключить термическую обработку заготовок на самолетостроительных заводах, сократить трудоемкость изготовления деталей и повысить коэффициент использования материала.

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. ВИАМ: Продолжение пути // Наука в России. 2012. № 11. С. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
4. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
5. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Новиков А.А., Славин А.В. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (обзор). Часть 1. Испытания новых материалов // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works> (дата обращения: 08.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-114-122.
6. 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.
7. Селиванов А.А., Ткаченко Е.А., Попова О.И., Бабанов В.В. Высокопрочный алюминиевый деформируемый свариваемый сплав В-1963 для деталей силового набора изделий современной авиационной техники // Труды ВИАМ. 2017. № 2 (50). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works> (дата обращения: 08.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-1-1.
8. Дуюнова В.А., Нечайкина Т.А., Оглодков М.С., Яковлев А.Л., Леонов А.А. Перспективные разработки в области легких материалов для современной авиакосмической техники // Технология легких сплавов. 2018. № 4. С. 28–43.
9. Фридляндер И.Н., Сенаторова О.Г., Ткаченко Е.А., Молостова И.И. Развитие и применение высокопрочных сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu для авиакосмической техники // 75 лет. Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 2007. С. 155–163.
10. Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю., Романенко В.А. Современные алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 195–211. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-195-211.

11. Антипов В.В. Перспективы развития легких сплавов для изделий авиационно-космической техники // Сб. докладов науч.-техн. конф. «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки легких сплавов». М.: ВИАМ, 2016. Ст. 1. URL: <http://conf.viam/conf/203/proceedings> (дата обращения: 08.04.2021).
12. Асташкин А.И., Бабанов В.В., Селиванов А.А., Ткаченко Е.А., Гусев Д.В., Царев М.В. Улучшение прокаливаемости массивных поковок из сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu путем сбалансированного легирования цинком и магнием // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 04. URL: <http://journal.viam.ru> (дата обращения: 08.04.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-35-42.
13. Давыдов В.Г., Захаров В.В., Захаров Е.Д., Новиков И.И. Диаграммы изотермического распада раствора в алюминиевых сплавах: справочник / под ред. И.И. Новикова. М.: Металлургия, 1973. 152 с.
14. Фридляндер И.Н. Создание, исследование и применение алюминиевых сплавов: Избранные труды: к 100-летию со дня рождения / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2013. 291 с.
15. Алюминиевые сплавы. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов: справочное руководство / под ред. В.А. Ливанова, В.И. Елагина. М.: Металлургия, 1985. Т. IV. 408 с.

УДК 669.295

А.И. Васильев¹, П.В. Панин¹, С.В. Путырский¹, А.М. Рогалев¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗАГОТОВОК МАТЕРИАЛА МАРКИ VT6-ПС

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-22-30

Представлены результаты исследования влияния горячего изостатического прессования (ГИП) и термической обработки на структуру и механические свойства при растяжении синтезированных заготовок, полученных методом селективного лазерного сплавления из металлопорошковой композиции сплава марки VT6. Заготовки были подвергнуты термической обработке при различных температурах в состоянии после синтеза, а также после ГИП. Влияние различных режимов термической обработки оценивалось по результатам проведения испытаний на растяжение и исследований микроструктуры.

Ключевые слова: селективное лазерное сплавление, аддитивное производство, горячее изостатическое прессование (ГИП), вакуумный отжиг, механические свойства при растяжении, микроструктура.

A.I. Vasilev¹, P.V. Panin¹, S.V. Putyrskiy¹, A.M. Rogalev¹

INVESTIGATION OF HOT ISOSTATIC PRESSING AND HEAT TREATMENT EFFECT ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF 3D-PRINTED SAMPLES MADE FROM VT6-PS GRADE MATERIAL

Presents the results of the investigation of the influence of hot isostatic pressing and heat treatment on the structure and mechanical properties during tension of synthesized workpieces obtained by selective laser alloying from a metal-powder composition of VT6 alloy. The blanks were subjected to heat treatment at various temperatures in the state after synthesis, as well after HIP. The influence of different heat treatment modes was assessed by the results of tensile tests and structural researches.

Keywords: selective laser melting, additive manufacturing, hot isostatic pressing (HIP), vacuum annealing, tensile mechanical properties, microstructure.

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

Введение

В настоящее время взамен традиционных способов изготовления деталей приходят новые технологии их получения. На ближайшее десятилетие разработка методов аддитивного производства в российской промышленности является одним из важнейших направлений в развитии материалов и технологий. Применение новых технологий позволит снизить себестоимость изделий, что является одним из важных факторов в авиационной промышленности [1]. С внедрением аддитивных технологий для изготовления деталей можно добиться существенной оптимизации производства, а именно уменьшения количества этапов технологического цикла получения детали и возможности получения

сборочной единицы при сокращении количества технологических операций. Применение аддитивных технологий в современной промышленности также обеспечивает возможность повышения топливной экономичности и надежности двигателей за счет применения конструкций, прошедших топологическую оптимизацию [2].

Функциональность, увеличение коэффициента использования материала и сокращение времени изготовления изделий обуславливают интерес разработчиков новой техники к аддитивным технологиям в аэрокосмической и авиационной отраслях [3]. Рассматривая различные методы аддитивного производства, необходимо учитывать технологические требования, предъявляемые к исходному материалу, так как для каждого метода они различны. Метод селективного лазерного сплавления (СЛС) металл-порошковой композиции (МПК) является одним из наиболее распространенных методов аддитивных технологий.

Селективное лазерное сплавление (selective laser melting – SLM) – метод аддитивного производства заготовок деталей, в котором используют лазеры высокой мощности (как правило, иттербиевые волоконные лазеры) для создания трехмерных физических объектов за счет сплавления металлических порошков [4]. Технология СЛС позволяет производить детали сложной формы за небольшой промежуток времени практически без использования технологической оснастки, за счет чего существенно сокращается цикл производства изделий [5–8]. В технологии СЛС используется управляемый лазер высокой мощности для избирательного расплавления тонкого слоя порошка в соответствии с 3D-моделью [9]. В последнее время наблюдается значительный рост применения аддитивных технологий при производстве сложнопрофильных деталей из труднообрабатываемых материалов.

Титановые сплавы широко применяются в авиастроении, что обусловлено высоким уровнем механических свойств полуфабрикатов и деталей из этих сплавов [10]. Для получения деталей методами аддитивных технологий необходимо иметь исходное сырье высокого качества, которое отвечало бы технологическим требованиям. Для метода послойного синтеза исходным сырьем является МПК. Наиболее значимым критерием качества МПК является сферичность частиц порошка. Сферическая форма частиц обеспечивает минимальное сопротивление при подаче порошка и более плотную «укладку» материала в необходимый компактный объем, что позволяет получать изделия с требуемой микроструктурой и минимальным количеством дефектов в виде несплавлений [11]. Необходимо также отметить, что неотъемлемым условием процесса выращивания заготовок из титановых сплавов является создание защитной среды из газа аргона в камере построения.

Одним из ключевых условий при изготовлении заготовок деталей методом СЛС является получение необходимого уровня показателей качества синтезированного материала. К ним относятся в первую очередь механические свойства синтезированных заготовок, а также структура, получаемая в результате процесса синтеза материала, в том числе отсутствие пористости в материале. Достижение необходимых значений указанных показателей качества возможно путем подбора режимов термической обработки и(или) горячего изостатического прессования (ГИП) после процесса синтеза заготовок.

В статье [12] приведены результаты исследования влияния ГИП и различных режимов термической обработки на механические свойства при растяжении и микроструктуру синтезированных заготовок.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.4. «Технологии получения металлических и металлокерамических материалов методами селективного лазерного и электронно-лучевого синтеза из металл-порошковых композиций сплавов на основе никеля, кобальта, титана, алюминия, железа и интерметаллидов никеля и титана» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Материалы и методы

Для проведения исследований выбран титановый ($\alpha + \beta$)-сплав марки ВТ6, который обладает достаточно высокой удельной прочностью и удовлетворительной теплопроводностью, благодаря чему широко востребован для изготовления деталей военных и гражданских самолетов, авиационных двигателей, теплообменников различной производительности, судовых гребных винтов, элементов ракет и космических аппаратов, а также изделий медицинского назначения [14].

С целью проведения исследований методом СЛС изготовлены синтезированные заготовки из сплава марки ВТ6-ПС (сплав ВТ6 с послойным синтезом). Весь технологический цикл изготовления заготовок выполняли во ФГУП «ВИАМ». Сначала изготавливали исходное сырье – МПК из сплава ВТ6 – способом вакуумной индукционной плавки и газового распыления на установке ВИПиГР 50/500. Основными требованиями, предъявляемыми к МПК для синтеза заготовок методом СЛС, являются химический, фракционный и гранулометрический состав материала. Необходимым размером фракции МПК для проведения СЛС принято считать 10–63 мкм, порошок должен обладать сферической формой [14]. Фактический химический состав МПК из сплава марки ВТ6 следующий:

Элемент	Ti	Al	V	Fe	C	O	N	H
Содержание, % (по массе)	Основа	5,38	4,4	0,12	0,014	0,12	0,0090	0,0028

Внешний вид гранул МПК представлен на рис. 1, фракционный состав приведен на рис. 2. Средний размер частиц составляет 38,7 мкм.

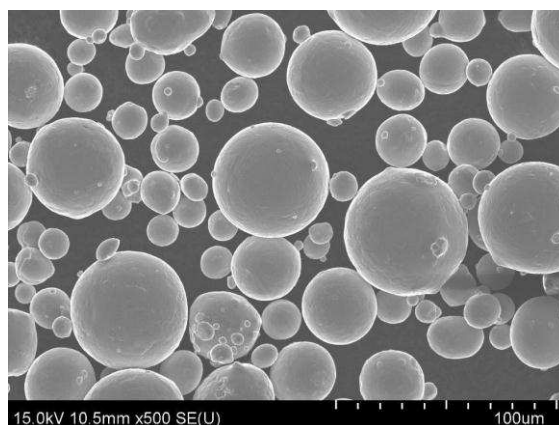


Рис. 1. Внешний вид гранул металлопорошковой композиции из сплава ВТ6 фракции 10–63 мкм (растровая электронная микроскопия в режиме вторичных электронов)

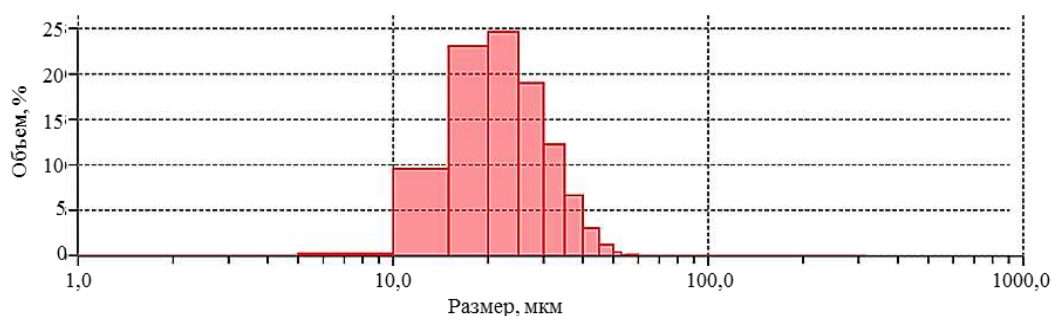


Рис. 2. Фракционный состав металлопорошковой композиции из сплава ВТ6

Методом СЛС изготовлены синтезированные заготовки из сплава ВТ6-ПС в количестве 40 шт. Синтез заготовок проведен на установке 3DSystems DMP 350 Flex (рис. 3) путем выращивания в двух направлениях: в плоскости XY (180 градусов) и оси Z (90 градусов), перпендикулярной плоскости XY.



Рис. 3. Синтезированные заготовки из сплава ВТ6-ПС, полученные на установке 3DSystems DMP 350 Flex



Рис. 4. Установка селективного лазерного сплавления 3DSystems DMP 350 Flex

Технологический процесс изготовления заготовок методом СЛС проводился по следующей схеме:

- конвертация, подготовка и разделение на слои 3D-моделей заготовок;
- подготовка плиты построения методом пескоструйной обработки;
- сушка МПК из сплава ВТ6 в вакуумной среде;
- проведение процесса СЛС в инертной среде;
- отделение заготовок от плиты построения путем отрезки.

Процесс СЛС проходил следующим образом. На предварительно нагретую платформу построения наносили тонкий слой МПК (обычно 30–60 мкм), после чего МПК выборочно (селективно) сплавляли лазерным лучом по электронной модели, предварительно обработанной с помощью специального программного обеспечения. После сплавления слоя на него наносили следующий слой и повторяли процесс до полного построения заготовки детали. Процесс сплавления проходил в инертной атмосфере газа аргона.

Основными параметрами процесса СЛС, влияющими на качество получаемых заготовок, являются мощность лазерного луча, скорость и интервал сканирования. Выбранный оптимальный режим сплавления МПК позволил получить синтезированные заготовки с объемной долей пор, не превышающей 0,1 %.

Горячее изостатическое прессование заготовок после синтеза выполняли на лабораторной линии газостатического прессования при температуре $T_{п.п} - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, где $T_{п.п}$ – температура полного полиморфного превращения для сплава ВТ6. После проведения ГИП заготовки подвергали вакуумному отжигу при температуре $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ для снятия остаточных напряжений.

Термическую обработку синтезированных заготовок (без предварительной ГИП-обработки) проводили в вакуумной термической печи MonoTherm (рис. 5) по трем режимам при температурах 750, 800 и 850 $^{\circ}\text{C}$.



Рис. 5. Печь для вакуумной термической обработки MonoTherm

Испытания при растяжении по ГОСТ 1497–84 проведены на испытательной машине Zwick/Roell Z 400 на образцах, вырезанных из синтезированных заготовок, полученных после ГИП и вакуумного отжига, а также после термообработки при температурах 750, 800 и 850 °С.

Металлографический анализ синтезированных заготовок проводили с помощью анализатора фрагментов микроструктуры твердых тел (в соответствии с ПИ 1.2.785–2009) на травленых поперечных микрошлифах в четырех различных состояниях.

Результаты и обсуждение

Результаты испытаний на определение механических свойств при растяжении образцов из синтезированных заготовок сплава ВТ6-ПС, прошедших четыре различных режима обработки, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Механические свойства (средние значения) при растяжении синтезированных заготовок из сплава ВТ6-ПС

Условный номер режима	Режим термообработки (ТО)	Направление синтеза, градус	Предел прочности при растяжении σ_B , МПа	Относительное удлинение δ_5 , %	Относительное сужение ψ , %
1	ГИП + ТО при температуре 750 °С	90	935	16,5	45,0
		180	970	16,3	39,4
2	ТО при температуре 750 °С	90	1100	13,3	38,7
		180	1105	12,7	36,5
3	ТО при температуре 800 °С	90	1065	16,0	51,0
		180	1080	13,6	41,5
4	ТО при температуре 850 °С	90	1035	16,7	52,0
		180	1050	16,5	48,5

Результаты металлографического анализа образцов из синтезированных заготовок сплава ВТ6-ПС, прошедших четыре различных режима обработки, приведены на рис. 6.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что четыре различных режима обработки образцов из синтезированных заготовок сплава ВТ6-ПС оказывают влияние на структуру и механические свойства при растяжении.

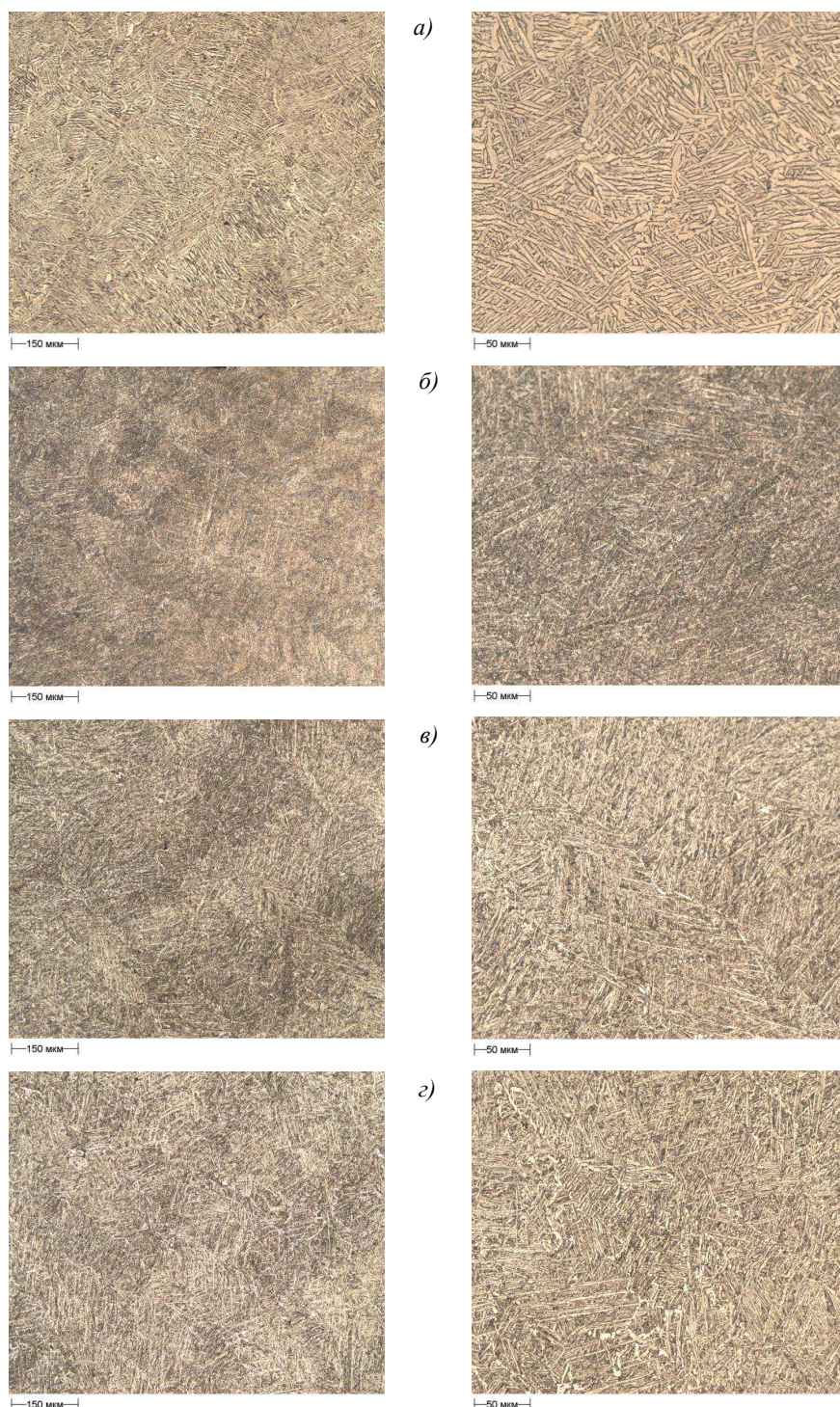


Рис. 6. Микроструктура синтезированных заготовок из сплава ВТ6-ПС после различных режимов обработки: ГИП + термообработка при 750 °С (а), а также при температурах термообработки (без ГИП) 750 (б), 800 (в) и 850 °С

Наибольшую прочность при растяжении ($\sigma_b > 1100$ МПа) демонстрируют заготовки, прошедшие термическую обработку при температуре 750 °С. Наибольшие значения характеристик пластичности материала показали синтезированные образцы после отжига при 850 °С – температура, наиболее приближенная к температуре $T_{п.п}$ сплава ВТ6-ПС. При температуре отжига 800 °С для синтезированных заготовок из

материала ВТ6-ПС получены средние сбалансированные значения прочности и пластичности материала – $\sigma_b = 1070$ МПа, $\delta_5 = 15$ %, $\psi = 45$ %.

По результатам исследований образцов, изготовленных из заготовок после проведения ГИП, замечено снижение значений предела прочности и характеристик пластичности материала в сравнении с образцами, прошедшими термическую обработку. Таким образом, проведение операции ГИП перед термической обработкой не является рекомендуемой для повышения механических свойств синтезированного материала. Вместе с тем авторы данной статьи обращают внимание на необходимость проведения дополнительных исследований по влиянию ГИП на полный комплекс механических свойств материала. Так, ряд отечественных и зарубежных авторов отмечают положительное влияние ГИП на усталостные характеристики сплава состава Ti–6Al–4V [15–18].

Помимо оценки характера воздействия режимов термической обработки и ГИП на структуру и свойства материала также прослеживается зависимость по влиянию направления синтеза на получаемые свойства заготовок. Значения предела прочности при растяжении образцов, выращенных в направлении плоскости ХУ, незначительно (на 1–2 %) превышают свойства образцов, выращенных в направлении оси Z. Характеристики пластичности (относительные удлинение и сужение) образцов, изготовленных в направлении оси Z, больше, чем у образцов, выращенных в плоскости ХУ. Стоит отметить, что в случае образцов, подвергнутых ГИП, разброс значений предела прочности в зависимости от направления выращивания увеличивается. Так, значения свойств для образцов, синтез которых выполнялся в плоскости ХУ, превышают на 3–4 % значения свойств для образцов, изготовленных в направлении оси Z. Эта разница может быть обусловлена структурными превращениями, происходящими в процессе ГИП, на которых отдельно остановимся в дальнейшем.

Значения показателей характеристик пластичности для образцов после термической обработки и ГИП, изготовленных в направлении оси Z, превышают значения свойств для образцов, выращенных в направлении плоскости ХУ: относительное удлинение δ_5 – на 5 %, относительное сужение ψ – на 10 %.

По результатам проведенного металлографического анализа для исследуемых синтезированных заготовок наблюдается типичная пластинчатая структура, характерная для сплава ВТ6. При использовании метода СЛС наблюдается хаотичное расположение пластин α -фазы, средняя толщина которых составляет 1–2 мкм. Границы β -зерен не наблюдаются.

Следует отметить, что скорости охлаждения заготовок в процессе СЛС довольно высоки. В свою очередь, быстрая кристаллизация позволяет получить мелкую структуру, что придает материалу высокую прочность. Процесс ГИП, заключающийся в продолжительном нагреве заготовок под воздействием давления, приводит к укрупнению микроструктуры вследствие продолжительного высокотемпературного воздействия. Этим объясняется наличие увеличенной толщины пластин (5–8 мкм) в микроструктуре образца после ГИП-обработки [19].

По результатам анализа микроструктур образцов после термической обработки по различным режимам существенного влияния режимов на структуру образцов не обнаружено. Микроструктура синтезированных образцов характеризуется пластинчатой морфологией α -фазы с разориентированными пластинчатыми колониями. Следует также отметить, что микроструктура образцов, полученных методом СЛС, имеет некоторую идентичность со структурой, получаемой при выполнении традиционных методов горячей деформации (ковка, штамповка, прокатка) [20].

Заключения

Приведены результаты сравнительных исследований по влиянию режимов термической обработки и ГИП на структуру и механические свойства при растяжении синтезированных заготовок из сплава ВТ6-ПС. Показаны оптимальные температурные интервалы для проведения вакуумного отжига с целью достижения необходимых показателей механических свойств.

В зависимости от режимов термообработки свойства синтезированного материала изменяются: предел прочности σ_b – от 935 до 1100 МПа, относительное удлинение δ_5 – от 12,7 до 16,7 %, относительное сужение ψ – от 36,5 до 51,0 %.

Проведенные исследования влияния режимов термообработки и ГИП заготовок на структуру и механические свойства синтезированного материала из сплава ВТ6-ПС позволят в дальнейшем получать качественную структуру и необходимый уровень свойств, что, в свою очередь, даст возможность применять данный материал для изготовления сложнопрофильных деталей в различных сферах промышленности.

Библиографический список

1. Онищенко Г.Г., Каблов Е.Н., Иванов В.В. Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения // Инновации. 2020. № 6 (260). С. 3–16.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
3. Gu D.D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms // International Materials Reviews. 2012. No. 57 (3). P. 133–164.
4. Граф Б., Гок С.Э., Гуменюк А.В., Ретмайер М. Комбинированные лазерные аддитивные технологии производства лопаток турбин сложной геометрической формы // Глобальная ядерная безопасность. 2016. № 3 (20). С. 34–42.
5. Гарибов Г.С. Металлургия гранул – основа создания новых материалов для перспективных авиадвигателей // Пермские авиационные двигатели. 2012. № 26. С. 58–63.
6. Шишковский И.В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения. СПб.: Питер, 2016. 400 с.
7. Зленко М.А., Попович А.А., Мутылина И.Н. Аддитивные технологии в машиностроении. СПб.: Изд-во политехн. ун-та, 2013. 210 с.
8. Суфияров В.Ш., Попович А.А., Борисов Е.В., Полозов И.А. Селективное лазерное плавление жаропрочного никелевого сплава // Цветные металлы. 2015. № 1. С. 79–84.
9. Евгенов А.Г., Рогалев А.М., Неруш С.В., Мазалов И.С. Исследование свойств сплава ЭП648, полученного методом селективного лазерного сплавления металлических порошков // Труды ВИАМ. 2015. № 2. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-2-2.
10. Иноземцев А.А., Башкатов И.Г., Коряковцев А.С. Титановые сплавы в изделиях разработки ОАО «Авиадвигатель» // Современные титановые сплавы и проблемы их развития. М.: ВИАМ, 2010. С. 43–46.
11. Дудихин Д.В., Сапрыкин А.А. Способы получения сферических порошков для аддитивных лазерных технологий // Masters Journal. 2016. № 1. С. 51–55.
12. 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. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.05.2021). DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-3-10.
13. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // Металлы Евразии. 2017. № 1. С. 2–6.
14. Гельчинский Б.Р., Меркушев А.Г., Долматов А.В. Нанесение защитных покрытий методом плазменного напыления на изделия из сплава ВТ6, полученные селективным лазерным сплавлением // IV Международная конференция «Аддитивные технологии: настоящее и будущее». М., 2018. С. 18–28.

15. Васильев А.И., Путырский С.В., Коротченко А.Ю., Анисимова А.Ю. МИМ-технология как способ изготовления точных деталей из металлопорошковых композиций, в том числе титановых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 3 (97). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-16-27.
16. Пескова А.В., Сухов Д.И., Мазалов П.Б. Исследование формирования структуры материала титанового сплава ВТ6, полученного методами аддитивных технологий // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-38-44.
17. Ahlfors M., Bahbou F., Eklund A. HIP for AM – Optimized Material Properties by HIP // Proceedings of 12th International Conference on Hot Isostatic Pressing. Sydney, 2017. P. 1–10.
18. Yamamoto Y., Fujikawa T. Mechanical Properties of Ti–6Al–4V Materials Prepared by Additive Manufacturing. Technology and HIP Process // Proceedings of 11th International Conference on Hot Isostatic Pressing. Stockholm, 2014. P. 398–404.
19. Hjärne J., Ahlfors M. Hot Isostatic Pressing for AM parts // Quintus Technologies. Västerås, 2016. P. 1–5.
20. Лукина Е.А., Филонова Е.В., Тренингов И.А. Микроструктура и преимущественные кристаллографические ориентировки жаропрочного никелевого сплава, синтезированного методом СЛС, в зависимости от энергетического воздействия и термообработки // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 1 (46). С. 38–44. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.05.2021). DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-38-44.

УДК 669.017.165:669.295

А.А. Скупов¹, А.В. Свиридов¹, Е.А. Ходакова¹, А.Н. Афанасьев-Ходыкин¹**СОЗДАНИЕ НЕРАЗЪЕМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ИЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-31-38

Представлен обзор исследований по разработке технологий создания неразъемных соединений интерметаллидных титановых сплавов. В настоящее время наиболее распространенным методом получения сварных соединений данного класса сплавов является электронно-лучевая сварка. Приведены марки присадочных материалов и припоев, применяемых для интерметаллидных титановых сплавов, а также свойства, которые удается получить при их использовании. Рассмотрены подходы к выбору технологии сварки, обеспечивающей получение качественных соединений с требуемыми характеристиками.

Ключевые слова: электронно-лучевая сварка, лазерная сварка, аргоно-дуговая сварка, интерметаллидные титановые сплавы, присадочные материалы, пайка, жаропрочные материалы.

А.А. Skupov¹, А.В. Sviridov¹, Е.А. Khodakova¹, А.Н. Afanasev-Khodykin¹**CREATION OF JOINTS FROM
INTERMETALLIC TITANIUM ALLOYS (review)**

An review of studies on the development of technologies for creating joints of intermetallic titanium alloys is presented. Today, electron beam welding is most common method for producing welded joints of this class of alloys. Brands of filler materials and solders used for intermetallic titanium alloys, as well as the properties that can be obtained when using them, are given. Approaches to the choice of welding technology that ensure the production of high-quality joints with the required characteristics are described.

Keywords: electron-beam welding, laser welding, argon arc welding, intermetallic titanium alloys, filler materials, brazing, heat-resistant materials.

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

Введение

Повышение эффективности работы авиационных двигателей и энергетических установок невозможно без разработки и внедрения новых материалов, обладающих комплексом свойств, которые ранее были недостижимы. Особые требования предъявляют к жаропрочным сплавам, предназначенным для изготовления лопаток, дисков, направляющих аппаратов и корпусных элементов компрессора и турбины, поскольку эти детали подвергаются высоким тепловым и силовым нагрузкам. Для изготовления ответственных деталей газотурбинного двигателя (ГТД) до недавнего времени применяли такие легкие жаропрочные материалы, как псевдо- α - и $(\alpha + \beta)$ -титановые сплавы типа ВТ25У и ВТ18У (РФ), IMI 834 (Великобритания), Ti6242S и Timetal 1100 (США), с рабочей температурой до 550–600 °С и плотностью 4,5–4,6 г/см³. Однако использование

данных сплавов при температурах >600 °С ограничено резким снижением жаропрочных свойств и повышенным окислением, обусловленным деградацией структуры. К материалам, которые могли бы частично заменить традиционные жаропрочные никелевые сплавы и стали с плотностью $8\text{--}8,5$ г/см³, относятся легкие интерметаллидные сплавы на основе $\gamma(\text{TiAl})$ - и орто(Ti_2AlNb)-фаз с плотностью $4\text{--}4,3$ и $5,1\text{--}5,4$ г/см³ соответственно. Интерметаллиды титана и сплавы на их основе привлекают внимание металлоспециалистов благодаря уникальному сочетанию физических и эксплуатационных свойств, реализация которых на практике поможет решить самые амбициозные задачи промышленного газо- и турбостроения [1–6].

Большой интерес к сплавам на основе интерметаллида TiAl связан с их высокими температурой плавления и коэффициентом упругости, низкой плотностью и хорошей стойкостью к окислению. В настоящее время эти сплавы являются наиболее перспективной альтернативой жаропрочным сталям и сплавам в авиационных ГТД, планерах и автомобильных двигателях. Однако низкие пластичность и вязкость разрушения при комнатной температуре долгое время препятствовали их промышленному применению [7]. Такие сплавы уже используются для изготовления лопаток в двигателях GEnx™, а новый стабилизированный сплав TiAl (TNM) – для производства лопаток LPT в двигателях PW1100G™ [8, 9].

Для широкого внедрения конструкционных материалов, в том числе и интерметаллидных титановых сплавов, в конструкции авиационных двигателей необходима разработка технологий сварки, обеспечивающей получение качественных соединений с высокими показателями их механических характеристик [10–12].

Как правило, основные методы сварки, используемые для обычных титановых сплавов, также можно применять и для соединения интерметаллидных титановых сплавов. Однако необходимо оптимизировать параметры процесса сварки. В некоторых случаях, например для обеспечения сравнительно низкой скорости охлаждения сварного шва, требуется дополнительная оснастка, которая минимизирует возможность образования трещин, а также способствует формированию оптимальной структуры сварного соединения и получению требуемых механических характеристик.

Опубликованные к настоящему времени работы по свариваемости интерметаллидных сплавов в основном рассматривают соединение Ti_3Al с самим собой или со сплавом на основе титана. В меньшей степени исследованы сплавы Ti_2AlNb и Ti_3AlNb .

В данной статье представлены основные достижения в области создания неразъемных соединений из интерметаллидных титановых сплавов. Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.8. «Технологии сварки плавлением новых конструкционных материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Сварка плавлением интерметаллидных титановых сплавов

Некоторые методы создания неразъемных соединений, широко применяемые в авиационной промышленности (аргоно-дуговая, электронно-лучевая и лазерная сварка), используются для соединения интерметаллидных титановых сплавов с переменным успехом. Так, кратковременная прочность при комнатной температуре сварных соединений сплавов составов Ti-24Al-17Nb и Ti-22Al-27Nb , полученных лазерной сваркой, соответствовала показателям прочности основного материала. Сварные соединения различных сплавов – например, сплава состава Ti-22Al-25Nb и сплава TC11, выполненные электронно-лучевой сваркой, достигали значений прочности, характерных для сплава TC11 [14–19].

Поскольку интерметаллидные титановые сплавы обладают низкой пластичностью и высокими термическими напряжениями, возникающими под воздействием термического цикла сварки плавлением, их соединения характеризуются высокой склонностью к образованию холодных трещин. Однако данный эффект можно уменьшить путем тщательного выбора параметров сварки и с помощью предварительного подогрева сплавов до температуры 700–800 °С [20].

В настоящее время наиболее распространенный метод получения сварных соединений жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана – электронно-лучевая сварка [21, 22]. Для деталей небольших размеров влияние фазового превращения на вероятность образования холодных трещин является преобладающим. Таким образом, параметры процесса сварки должны обеспечивать протекание фазового превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ с образованием $(\gamma + \alpha_2)$ -структуры сварного шва. Для крупногабаритных деталей и жестких конструкций влияние фазовых превращений на свариваемость уменьшается по сравнению с влиянием остаточных напряжений [7]. Помимо технологических параметров сильное влияние на процесс электронно-лучевой сварки оказывает содержание легирующих элементов. Например, добавка ниобия в количестве 5–8 % (по массе) способствует повышению значений прочности, ползучести и коррозионной стойкости [18].

Другим перспективным методом создания неразъемных соединений интерметаллидных титановых сплавов с использованием концентрированного источника энергии, наряду с электронным лучом, является лазерная сварка [23]. В последнее время благодаря универсальности и гибкости этого процесса, высоким удельной погонной энергии и скорости, а также малым деформациям возрос интерес к лазерной сварке титановых сплавов, в том числе и на основе интерметаллида TiAl [24]. Как и в случае с электронно-лучевой сваркой, перед проведением процесса лазерной сварки соединяемые детали рекомендуется подогревать: чем больше температура подогрева, тем выше может быть скорость самого процесса. В работе [19] установлено, что качественные сварные соединения жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана можно получить при скорости сварки 50 мм/с, если начальная температура составляла 600 °С, при скорости 43 мм/с и температуре 400 °С, а также при скорости 33 мм/с и комнатной температуре. В статье [23] показано, что благодаря применению лазерного источника и организации качественной защиты сварочной ванны от воздействия газов атмосферы получены сварные соединения из сплава состава Ti–22Al–27Nb, обладающие прочностью, близкой к прочности основного материала.

В работе [25] продемонстрирована возможность получения бездефектных сварных соединений из интерметаллидного γ -титанового сплава методом аргоно-дуговой сварки без предварительного подогрева при условии обеспечения необходимой величины тока сварки. Установлено, что для толщины соединяемого материала 2 мм значение тока должно быть не менее 75 А.

Присадочные материалы для сварки интерметаллидных титановых сплавов

Следует отметить, что в настоящее время в Российской Федерации наиболее жаропрочными серийно изготавливаемыми сварочными проволоками являются проволоки марок ВТ20-1св и ВТ20-2св. Однако они не способны обеспечить высокий уровень прочностных характеристик при рабочих температурах >500 °С (в частности, длительную прочность), а сварочные материалы для сплавов на основе интерметаллида TiAl отсутствуют.

За рубежом, преимущественно в КНР, активно ведутся работы по исследованию влияния на структуру и свойства сварных соединений интерметаллидных титановых сплавов состава присадочных материалов, а также по их разработке. Так, в статье [26]

представлено исследование влияния присадочного материала (чистого ниобия) на структуру и свойства сварных соединений сплава состава Ti–24Al–15Nb, полученных с помощью лазерной сварки. Установлено, что структура металла шва, изготовленного без присадочного материала, представляет собой сочетание хрупкой α'_2 - и B2-фаз. Прочность сварного соединения в данном случае составила 330 МПа, при этом разрушение происходило по шву. Применение присадочного материала позволило значительно повысить эту механическую характеристику до 724 МПа (что составляет 0,82 от прочности основного материала), оказывая сильное влияние на его состав и микроструктуру. По сравнению со сварными швами, изготовленными без использования присадочного металла, в сварных швах, полученных с применением ниобия, увеличивается содержание последнего и уменьшается содержание алюминия, что способствует выделению орто-фазы в матрице B2 и сдерживает образование мартенсита. Таким образом, авторы работы [26] считают, что для улучшения механических свойств сварных соединений интерметаллидных орто-титановых сплавов, полученных лазерной сваркой, целесообразно использовать в качестве присадочного материала чистый ниобий.

Применение присадочного материала оригинального химического состава позволит соединять интерметаллидные титановые сплавы с жаропрочными сплавами на никелевой основе, являющимися одними из основных конструкционных материалов для ГТД. Исследования сварных соединений сочетания сплава состава Ti–24Al–15Nb–1Mo и сплава In718, изготовленных аргоно-дуговой сваркой с использованием присадочных материалов систем Ti–Nb и Ti–Ni–Nb, показали, что наибольшего значения прочности сварного шва удастся достичь при большем содержании ниобия и отсутствии никеля в составе присадки [14].

В работе [27] продемонстрированы преимущества использования присадочного материала при лазерной сварке сплава на основе интерметаллида титана. Так, применение в качестве сварочной проволоки чистого титана позволило повысить прочность сварных соединений до 0,75 от основного материала.

Сварка давлением интерметаллидных титановых сплавов

Поскольку сплавы на основе интерметаллида титана обладают высокой склонностью к образованию трещин, применение методов сварки в твердой фазе является перспективным направлением для получения неразъемных соединений этого класса материалов. Одним из широко применяемых методов является диффузионная сварка. Наиболее часто встречающийся дефект при использовании данного технологического процесса – это несплошность, образующаяся при недостаточной продолжительности или температуре выдержки. Термическая обработка после диффузионной сварки позволяет получать соединения, равные по прочности основному материалу [7].

В работе [28] показано использование перспективного для конструкции ГТД метода линейной сварки трением для изготовления сварных соединений из сплава на основе интерметаллида Ti₂AlNb. Структура сварного шва представляла собой B2-фазу с включениями орто- и α_2 -фаз. Прочность сварного соединения соответствовала прочности основного металла.

Пайка интерметаллидных титановых сплавов

В настоящее время в мире создано большое количество припоев для пайки титановых сплавов, которые можно разделить на три основные группы:

- припой на основе алюминия;
- припой на основе серебра;
- сложнoleгированные припои на основе сплава системы Ti–Ni–Cu.

Наиболее широко используемые припои для пайки титановых сплавов представлены в табл. 1 и 2 [29–34].

Таблица 1

Припои на основе серебра и алюминия

Сплав	Химический состав сплава, % (по массе)	Температура пайки, °C
–	Ag–5Al	920–980
–	Ag–5Al–5Ti	920–940
–	Ag–5Al–0,5Mn	970–980
–	Ag–23Cu–5Ti	–
–	Ag–27Cu–5Sn	820–850
–	Al–1Mn	660–690
AA3003	Al–1Mn–0,6Si–0,7Fe	660–670
Gapasil-9	Ag–9Pd–9Ga	–
SCP-1	Ag–26,5Cu–5Pd	–
VH720	Ag–24Cu–14,5In	–
VH850	Au–20Ag–20Cu	–
–	Al–4,8Si–3,8Cu–0,2Fe–0,2Ni	610–680

Таблица 2

Припои на основе сплава системы Ti–Ni–Cu

Сплав	Химический состав сплава, % (по массе)										Температура пайки, °C
	Ti	Zr	Cu	Ni	Co	Nb	Cr	Mo	Ag	Be	
BTi-1	Ост.*	–	15	15	–	–	–	–	–	–	980–1050
BTi-2	Ост.	–	15	25	–	–	–	–	–	–	930–950
BTi-3	Ост.	26	14	14	–	–	–	0,5	–	–	860–890
BTi-4	Ост.	20	20	20	–	–	–	–	–	–	870–890
BTi-5	Ост.	37,5	15	10	–	–	–	–	–	–	850–880
MBF-5001	–	Ост.	–	17	–	–	–	–	–	–	990–1020
MBF-5004	Ост.	25	50	–	–	–	–	–	–	–	860–900
MBF-5011	Ост.	–	18,5	27,5	–	–	–	–	–	–	970–980
MBF-5012	Ост.	–	20	20	–	–	–	–	–	–	940–970
BPr16	Ост.	12,5	22,5	9	–	–	–	–	–	–	930–960
BPr28	Ост.	22,5	15,5	15,5	–	–	–	–	–	–	860–870
BPr38	–	–	20	9	–	1	–	–	–	–	1000–1050
Стемет 1201	Ост.	12	12	12	–	–	–	–	–	–	900–1000
Стемет 1406	11	Ост.	13	14	–	–	–	–	–	–	900
–	Ост.	12	12	12	–	–	14	–	–	–	940–970
–	Ост.	40	–	20,5	–	–	–	–	–	–	870–885
–	Ост.	41	–	14	–	–	–	–	–	4	870–885
–	Ост.	–	21	21	–	–	–	–	16	–	930–960
–	Ост.	48	–	–	–	–	–	–	–	2	930
–	Ост.	10	–	20	–	15	–	–	–	–	950–980
–	Ост.	20	20	20	–	–	–	–	–	–	930–970
–	Ост.	25,5	13	12	2,5	–	–	2,0	–	–	880–930
–	Ост.	24	7,5	25	<5		–	–	–	–	910–1030
–	Ост.	30	15	9	5	–	–	–	–	–	910–930

*Ост. – остальное.

Припой на основе серебра обладают высокими технологическими характеристиками, хорошо смачивают титановые сплавы и имеют невысокую температуру пайки. Паяные соединения, выполненные с их применением, достаточно пластичны, однако имеют невысокий уровень прочности при повышенных температурах и низкую коррозионную стойкость при воздействии сред, содержащих ионы хлора. Ввиду существенных недостатков припоя на основе серебра в настоящее время почти не применяются.

Припой на основе алюминия интенсивно разрабатывали в 1960–1970-х гг. Низкая температура плавления алюминия позволяет легко создавать на его основе припой с температурой плавления меньше температуры β -превращения титановых сплавов, что сохраняет высокие прочностные характеристики соединяемых материалов. Паяные соединения, выполненные алюминиевыми припоями, показывают удовлетворительную прочность при срезе. Однако из-за образования на границе паяного шва и основного материала интерметаллидных включений TiAl, паяные соединения хрупкие, обладают низкими характеристиками сопротивления усталости и ударной вязкости. При этом длительная эксплуатация паяных соединений титановых сплавов, выполненных алюминиевыми припоями, показала склонность этих соединений к коррозии практически во всех условиях.

В настоящее время сложнолегированные припой на основе сплавов систем Ti–Cu–Ni и Ti–Zr–Cu–Ni позволяют получить наиболее высокопрочные паяные соединения титановых сплавов, которые нашли широкое применение в промышленности во всем мире. Паяные соединения, выполненные с использованием таких припоев, обладают наиболее высокой прочностью при повышенных температурах и практически не подвержены коррозии. Данная группа припоев появилась в 1970-х гг. Их разрабатывали независимо друг от друга такие исследователи, как С.Е. Smeltzer, А.Н. Hammer и В.С. Рыльников. Для получения низкой температуры плавления данная группа припоев содержит в своем составе большое количество меди и никеля, которые формируют в паяном шве значительное количество хрупких интерметаллидных и эвтектических структур, делающих паяный шов хрупким. Однако благодаря применению гомогенизирующей термической обработки паяных соединений содержание хрупких включений в паяном шве значительно сокращается, что позволяет получать высокопрочные относительно пластичные паяные соединения. Основными недостатками таких припоев являются невысокая жаростойкость и недостаточно высокий уровень прочности паяных соединений при температурах >600 °С.

Для пайки интерметаллидных титановых сплавов наиболее перспективными в настоящее время считаются сложнолегированные припой на основе сплава системы Ti–Ni–Cu, дополнительно содержащие в своем составе Co, Nb и Mo, которые повышают жаростойкость и жаропрочность паяных соединений (табл. 3) [30, 32, 34].

Таблица 3

**Припой на основе сплава систем Ti–Ni–Cu и Ti–Zr–Cu–Ni,
дополнительно легированные Co, Nb и Mo**

Патент	Химический состав сплава, % (по массе)						
	Ti	Zr	Cu	Ni	Co	Nb	Mo
CN110605498A	Ост.*	8–11	–	18–22	–	14–17	–
CN103949802A	Ост.	24–27	12–14	11–13	1,8–4,2	–	1,2–1,8
CN102430874A	Ост.	25–35	10–24	5–15	0,5–8,0	–	–
*Ост. – остальное.							

Заключения

Анализ научно-технической литературы в области создания неразъемных соединений из сплавов на основе интерметаллидов TiAl показал, что исследования, посвященные данному вопросу, затрагивают все технологические процессы, распространенные в авиационной отрасли. Основные трудности связаны с низкой пластичностью сплавов этого класса и их высокой склонностью к образованию холодных трещин. При использовании методов сварки плавлением рекомендуется предварительно подогревать заготовки и контролировать фазовые превращения параметрами процесса и применением присадочных материалов.

Библиографический список

1. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
2. Каблов Е.Н., Лукин В.И. Интерметаллиды на основе титана и никеля для изделий новой техники // Автоматическая сварка. 2008. № 11. С. 76–82.
3. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Медведев П.Н., Павлова Т.В. Исследование двухфазного титанового сплава системы Ti–Al–Sn–Zr–Si–β-стабилизаторы // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
4. Каблов Д.Е., Панин П.В., Ширяев А.А., Ночовная Н.А. Опыт использования вакуумно-дуговой печи ALD VAR L200 для выплавки слитков жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 2. С. 27–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-27-33.
5. Анташев В.Г., Ночовная Н.А., Павлова Т.В., Иванов В.И. Жаропрочные титановые сплавы // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 3. С. 7–8.
6. Дзунович Д.А., Алексеев Е.Б., Панин П.В., Лукина Е.А., Новак А.В. Структура и свойства листовых полуфабрикатов из деформируемых интерметаллидных титановых сплавов разных классов // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 17–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-17-25.
7. Cao J., Qi J., Song X., Feng J. Welding and Joining of Titanium Aluminides // Materials. 2014. No. 7. P. 4930–4962.
8. Bewlay B.P., Nag S., Suzuki A., Weimer M.J. TiAl alloys in commercial aircraft engines // Materials at High Temperatures. 2016. No. 33 (4–5). P. 549–559.
9. Loretto M.H., Godfrey A.B., Hu D. et al. The influence of composition and processing on the structure and properties of TiAl-based alloys // Intermetallics. 1998. No. 6 (7–8). P. 663–666.
10. Пантелеев М.Д., Бакрадзе М.М., Скупов А.А., Щербаков А.В., Белозор В.Е. Технологические особенности сварки плавлением алюминиевого сплава В-1579 // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 11–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-11-17.
11. 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.
12. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Оспенникова О.Г. Сварка и пайка в авиакосмической промышленности // Тр. Всерос. науч.-практ. конф. «Сварка и безопасность». Якутск: ИФТПС СО РАН, 2012. С. 21–30.
13. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
14. Chen B., Xiong H., Sun B. et al. Microstructures and mechanical properties of Ti₃Al/Ni-based superalloy joints arc welded with Ti–Nb and Ti–Ni–Nb filler alloys // Progress in natural science: Materials international. 2014. No. 24. P. 313–320.
15. Liu X.L., Wu S.J., Ji Y.P. et al. Ultrasonic frequency pulse tungsten inert gas welding of Ti₂AlNb-based alloy // Chinese journal of rare metals. 2014. Vol. 38. No. 4. P. 541–547.

16. Arenas M.F., Acoff V.L. An investigation of the cracking susceptibility of gamma titanium aluminide welds produced by gas tungsten arc welding // High temperature materials processes. 2014. Vol. 23. No. 1. P. 25–34.
17. Chaturvedi M.C., Richards N.L., Xu Q. Electron beam welding of a Ti–45Al–2Nb–2Mn + 0.8 vol. % TiB₂ XD alloy // Material Science and Engineering: A. 1997. Vol. 239–240. P. 605–612.
18. Reisgen U., Olschok S., Backhaus A. Electron beam welding of titanium aluminides – Influence of the welding parameters on the weld seam and microstructure // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 2010. Vol. 41. No 11. P. 897–907. DOI: 10.1002/mawe.201000683.
19. Kuwahara G., Yamaguchi S., Nanri K., Ootani M., Seto S., Arai M., Fujioka T. CO₂ laser welding of titanium aluminide intermetallic compound // Proceedings of SPIE. 2000. Vol. 3888. P. 411–417.
20. Davies P.D., Davies H.M., Watkins I., Britton D.A. The joining of gamma titanium aluminides via the powder interlayer bonding method // The international journal of advanced manufacturing technology. 2020. No. 109. P. 2049–2054.
21. Chen G.Q., Zhang B.G., Liu W., Feng J.C. Crack formation and control upon the electron beam welding of TiAl-based alloys // Intermetallics. 2011. No. 19. P. 1857–1863.
22. Chaturvedi M.C., Xu Q., Richards N.L. Development of crack-free welds in a TiAl-based alloy // Journal of Materials Processing Technology. 2001. Vol. 118. No. 1. P. 74–78. DOI: 10.1016/S0924-0136(01)00870-6.
23. Lei Zh., Dong Zh., Chen Ya. et al. Microstructure and tensile properties of laser beam welded Ti–22Al–27Nb alloys // Materials & Design. 2013. Vol. 46. P. 151–156. DOI: 10.1016/j.mades.2010.10.022.
24. Auwal S.T., Ramesh S., Yusof F., Manladan S.M. A review on laser beam welding of titanium alloys // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2018. Vol. 97. No. 1. P. 1–28. DOI: 10.1007/s00170-018-2030-x.
25. Arenas M.F., Acoff V.L. Analysis of gamma titanium aluminide welds produced by gas tungsten arc welding // Welding journal. 2003. No. 5. P. 110–115.
26. Wang L., Sun D., Li H. et al. Microstructures and mechanical properties of a laser-welded joint of Ti₃Al–Nb alloy using pure Nb filler metal // Metals – Open Access Metallurgy Journal. 2018. Vol. 8. No. 10. P. 785. DOI: 10.3390/met8100785.
27. Cai X., Sun D., Li H. et al. Microstructure characteristics and mechanical properties of laser-welded joint of γ -TiAl alloy with pure Ti filler metal // Optics & Laser Technology. 2017. Vol. 97. P. 242–247. DOI: 10.1016/j.optlastec.2017.07.011.
28. Chen X., Xie F.Q., Mab T.J., Lib W.Y., Wu X.Q. Microstructure evolution and mechanical properties of linear friction welded Ti₂AlNb alloy // Journal of alloys and compounds. 2015. Vol. 646. P. 490–496.
29. Shapiro A., Rabinkin A. State of the art of titanium-based brazing filler metals // Welding journal. 2003. Vol. 82. No. 10. P. 36–43.
30. TiNiNbZr high-temperature brazing filler metal for TiAl alloy, preparation method and brazing method thereof: pat. CN 110605498A; filed 14.05.19; publ. 24.12.19.
31. Brazing filler metal for brazing titanium-containing material, preparation method and brazing method: pat. CN 110666395A; filed 21.10.19; publ. 10.01.20.
32. Ti–Zr–Cu–Ni–Co–Mo amorphous brazing filler metal and preparing method thereof: pat. CN 103949802A; filed 23.04.14; publ. 30.07.14.
33. Ti-based filler alloy compositions: pat. WO 2014169133A1; filed 10.04.14; publ. 16.10.14.
34. Titanium-based amorphous brazing alloy foil strip for brazing and preparation method for foil strip: pat. CN 102430874A; filed 01.11.11; publ. 02.05.12.

УДК 546.82

М.А. Макушина¹, А.С. Кочетков¹, Н.А. Ночовная¹

ЛИТЕЙНЫЕ ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-39-47

Рассмотрены литейные титановые сплавы, применяемые в конструкции авиационных изделий и двигателей. Представлены описания литейных свойств титановых сплавов. Изложены требования к отливкам из титановых сплавов, указанные в отраслевой нормативно-технической документации. Рассмотрены основные характеристики их свойств, достоинства и недостатки. Описаны некоторые методы повышения показателей механических свойств. Сделаны выводы о современной ситуации в области авиационных литейных титановых сплавов и изделий из них.

Ключевые слова: титан, литейные сплавы, литейные свойства, горячее изостатическое прессование, термическая обработка, интерметаллидные сплавы, легирующие элементы.

М.А. Makushina¹, A.S. Kochetkov¹, N.A. Nochovnaya¹

CAST TITANIUM ALLOYS FOR AVIATION EQUIPMENT (review)

This article discusses cast titanium alloys used in the construction of aircraft products and engines. Descriptions of the casting properties of titanium alloys are presented. The requirements for castings made of titanium alloys specified in the industry regulatory and technical documentation are set out. The main characteristics of their properties, advantages and disadvantages are considered. Some methods of increasing the parameters of mechanical properties are described. Conclusions are drawn about the current situation in the field of aviation foundry titanium alloys and products made from them.

Keywords: titanium, casting alloys, casting properties, hot isostatic pressing, heat treatment, intermetallic alloys, alloying elements.

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

Широкое применение титановых сплавов в конструкциях авиационной и ракетной техники началось еще в середине 1960-х гг. Причиной этого стали известные преимущества титановых сплавов – например, такие как более высокая удельная прочность (отношение прочностных характеристик к плотности) в широком интервале температур по сравнению со сплавами алюминия, сталями и другими сплавами (табл. 1), а также коррозионная стойкость в различных средах [1–3]. Повышение удельной прочности материала деталей, как известно, ведет к облегчению конструкции, что является одним из основополагающих принципов современных разработок, и отражено в стратегии развития ФГУП «ВИАМ» [4].

Таблица 1

Сравнительные удельные характеристики сплавов на основе Ti, Al, Mg и Fe [5]

Сплав	Основа сплава	Плотность d , кг/м ³	Предел прочности при растяжении σ_B , МПа	Удельная прочность σ_B/d , м ² /с ²
AK12	Алюминий	2660	160	7400
AK9		2650	230	8700
AM5		2780	335	12000
МЛ5	Магний	1830	230	12600
МЛ12		1810	230	12700
Сталь 25Л	Железо	7850	450	5700
X18H9ТЛ		7900	490	6200
BT5Л	Титан	4410	690	15400
BT20Л		4500	940	20900

В настоящее время наибольшее распространение получили литейные и деформируемые титановые сплавы. Литейные сплавы имеют меньшую прочность, пластичность и сопротивление усталости по сравнению с деформируемыми. Однако у литейных сплавов имеются и неоспоримые преимущества – возможность изготовления из них широкой номенклатуры сложнопрофильных фасонных деталей, а также повышенный (по сравнению с заготовками, обрабатываемыми давлением и последующей механической обработкой) коэффициент использования материала (КИМ). При изготовлении сложных титановых деталей из штампованных заготовок КИМ составляет 0,05–0,15. Применение фасонного литья для получения таких же деталей, или близких к ним по геометрической форме, позволяет повысить КИМ до 0,3 и более [2]. Несмотря на описанные преимущества, внедрение литейных титановых сплавов в машиностроительную отрасль началось гораздо позднее, чем деформируемых. Как известно, титан активно взаимодействует с газами и формовочными материалами в расплавленном состоянии, в связи с этим потребовалась разработка принципиально нового класса оборудования – вакуумного. Проблема взаимодействия с формовочными материалами в настоящее время также решена – формы изготавливают из графита, корунда, магнезита и силикатного песка – материалов, имеющих наименьшее взаимодействие с расплавленным металлом [6].

Литейные характеристики сплавов на основе титана

Возможность применения деталей, изготовленных литьем, для изделий ответственного назначения, в том числе авиационных, зависит не только от уровня их механических характеристик, но и от комплекса литейных свойств выбранного сплава. Основополагающими литейными свойствами являются заполняемость и жидкотекучесть, температурный интервал кристаллизации, линейная и объемная усадка, остаточные макронапряжения.

Титановые сплавы от природы обладают довольно хорошими литейными свойствами. Соответственно двойной диаграмме состояния Ti–Al температурный интервал кристаллизации такой системы небольшой [6, 7]. Легирование сплавов другими элементами оказывает некоторое влияние на температурный интервал кристаллизации [8, 9], но для большинства используемых композиций он обычно не превышает 50–70 °С (табл. 2).

Таблица 2

Температуры ликвидус и солидус литейных титановых сплавов [10]

Сплав	BT1Л	BT5Л	BT6Л	BT3-1Л	BT9Л	BT14Л	BT20Л	BT21Л
Ликвидус, °С	1670	1640	1650	1620	1620	1650	1620	1630
Солидус, °С	1655	1600	1590	1560	1560	1590	1560	1550

Жидкотекучесть – характеристика, показывающая способность сплава заполнять форму и определяемая по прекращению течения расплава в каналах специальных проб. Жидкотекучесть титановых сплавов находится приблизительно на уровне жидкотекучести углеродистой стали и наиболее эффективно повышается при легировании титана алюминием. Такие элементы, как цирконий, молибден, ниобий и олово, оказывают незначительное влияние на жидкотекучесть сплавов, а хром, марганец, железо, медь и кремний ухудшают ее.

Практически все литейные титановые сплавы, применяемые в авиа- и машиностроении, имеют близкие значения усадки. Линейная усадка сплавов в среднем составляет 1,5 % при литье в керамическую форму и ~2 % – в металлическую. Объемная усадка составляет ~3 %.

Остаточные напряжения I рода (макронапряжения) оказывают особенно заметное влияние на коробление крупных корпусных отливок. Для того чтобы избежать подобных явлений, на отливке устанавливают технологическую перемычку, препятствующую деформации отливки при извлечении ее из формы. Другой способ избавления от остаточных напряжений – отжиг, стабилизирующий структуру и механические свойства. Отливки, имеющие коробления, также могут быть подвергнуты правке в холодном состоянии или подогретыми до 500 °С с последующим контролем отсутствия трещин [11].

Требования к литейным титановым сплавам и отливкам из них

Как показано ранее, предел прочности и усталостные характеристики литых изделий ниже, чем у деформированных, поэтому для достижения наилучших показателей механических свойств применяют газостатирование при температурах 1000–1150 °С и давлении газа до 100 МПа [6]. За рубежом эту обработку называют газостатическим изотермическим прессованием или горячим изостатическим прессованием (ГИП). В действительности прессования отливок как такового не происходит. Поэтому появилось другое название этого процесса – высокотемпературная газостатическая обработка (ВГО). При газостатировании заживают дефекты литья и измельчается структура, что приводит к улучшению комплекса механических свойств. Оптимальные параметры газостатирования позволяют повысить предел выносливости при циклических нагрузках не менее чем в 1,5–2 раза [2, 12].

Согласно требованиям ОСТ 1 90060–92 отливки из титановых сплавов поставляются в литом состоянии без термической обработки, однако по согласованию между Поставщиком и Заказчиком допустима поставка отливок, прошедших обработку ГИП и подвергнутых термообработке. Показатели механических свойств отливок представлены в табл. 3.

Таблица 3

Механические свойства отливок из титановых сплавов

Сплав	Предел прочно- сти при растяже- нии, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное		Ударная вязкость, Дж/см ²
			удлинение	сужение	
			%		
		не менее			
ВТ5Л	690–980	620	6	14	29
ВТ6Л	880–1080	790	5	10	25
ВТ9Л	930–1130	810	4	8	20
ВТ20Л	880–1130	780	5	12	27
ВТ21Л	980–1130	840	4	8	20
ВТ40Л	1030–1200	900	5	12	28

По ОСТ 1 90060–92 предъявляются требования к дефектам необрабатываемых поверхностей отливок (допускаются дефекты, не превышающие по размеру и количеству указанные в табл. 4) и внутренней пористости (табл. 5) согласно баллу пористости, определяемому по согласованию между Поставщиком и Заказчиком [11].

Таблица 4

Нормы допустимых поверхностных дефектов в отливках из титановых сплавов

Площадь поверхности отливки, см ²	Количество дефектов на поверхности площадью 100 см ²	Количество дефектов на одной детали
	не более	
До 300	2	6
Свыше 300 до 600	3	8
Свыше 600 до 1000	4	12
Свыше 1000	6	15

Таблица 5

Нормы допустимой внутренней пористости в отливках из титановых сплавов

Балл пористости	Характер пористости	Пористость (не более)	
		Размер пор, мм	Количество пор на площади 1 см ²
I	Малая пористость	0,1	4
II	Пониженная пористость	0,5	4
		1,0	2
III	Средняя пористость	0,5	8
		1,0	4
IV	Повышенная пористость	0,5	10
		1,0	6
V	Большая пористость	От 0,1 до 1,5	20

Характеристики литейных титановых сплавов

Материалы для фасонного титанового литья представлены несколькими классами:

- α -сплавы (BT1Л и BT5Л);
- псевдо- α -сплавы (BT18УЛ, BT20Л и BT21Л) [13];
- ($\alpha + \beta$)-сплавы со сравнительно невысоким количеством β -фазы (BT6Л, BT8Л, BT9Л, BT14Л и BT3-1Л);
- псевдо- β -сплав BT35Л;
- жаропрочные интерметаллидные титановые γ -сплавы (Ti-48-2-2, ВТИ-3Л, ВИТ7Л) [13, 14].

Для литейных титановых сплавов чаще всего применяют два вида термической обработки: отжиг для релаксации напряжений и стабилизации структуры (сплавы псевдо- α - и ($\alpha + \beta$)-классов) и старение (псевдо- β -класс, так как сплав BT35Л находится в закаленном состоянии после заливки) [7].

Сплав BT1Л впервые применен для фасонного литья еще в 1956 г. [2]. Отливки из него обладают низкими прочностными свойствами, однако их показатели пластичности наиболее высокие среди других литейных титановых сплавов. Сплав BT1Л обладает хорошим комплексом литейных характеристик, а также хорошей свариваемостью. Область его применения – коррозионностойкая арматура для химического производства.

Самым распространенным является α -сплав BT5Л, что вызвано отсутствием дорогостоящих и редких элементов в его составе, хорошим комплексом различных механических свойств (ударная вязкость, циклическая выносливость, пластичность), а также

высокими литейными свойствами. Значение жидкотекучести сплава BT5Л наибольшее среди титановых сплавов [12, 15]. Недостатком сплава является невысокий уровень гарантированной прочности [16, 17]. Отливки из сплава хорошо свариваются и в то же время не склонны к горячему растрескиванию. Область применения сплава – литье фасонных отливок для элементов конструкции самолетов и деталей ГТД, а также для создания сложных сварных конструкций с повышенными требованиями к надежности в условиях эксплуатации. Для стабилизации структуры и снятия остаточных напряжений отливки из сплава BT5Л могут подвергаться полному или неполному отжигу.

Сплав BT6Л легирован Al и V, поэтому имеет преимущество перед сплавом BT5Л по прочностным характеристикам при схожих литейных свойствах и показателях пластичности. Сплав BT6Л хорошо сваривается, поэтому его применяют для создания надежных сварных элементов в сочетании с деформированными изделиями из сплава BT6, используемых в деталях самолета и авиационных двигателях [2]. Для снятия остаточных напряжений проводят отжиг, предпочтительнее вакуумный (для предотвращения окисления поверхности и снижения скорости охлаждения), при температуре 700–800 °С.

Все зарубежные сплавы, применяемые для фасонного литья, совпадают по составу с аналогичными деформируемыми сплавами. Наибольшее распространение получил сплав марки Ti-6-4, который является наиболее распространенным титановым сплавом для производства фасонных отливок с начала 1950-х гг., поскольку обладает наилучшим сочетанием прочностных, пластических и технологических свойств. Сплавы, разработанные позднее, превосходят сплав марки Ti-6-4 или по уровню прочности, или по уровню пластичности, или по характеристикам жаропрочности и вязкости разрушения, но ни один из них не имеет таких сбалансированных характеристик, как сплав Ti-6-4. Сплав широко применяется – из него изготавливают различные детали сложной конфигурации.

Сплавы BT3-1Л, BT9Л и BT14Л – двухфазные сплавы с довольно значительным (10–15 % (по массе)) содержанием β -фазы [14]. Первые два сплава обладают повышенной жаропрочностью, в связи с чем их используют в авиационных двигателях для деталей с высокими требованиями к рабочей температуре. Ранее эти детали изготавливали штамповкой из тех же сплавов, поэтому при переходе на литье признано нецелесообразным менять их марку [6].

По аналогичной причине среди титановых сплавов, предназначенных для изготовления отливок, появился сплав BT14Л. При разработке данного сплава учитывали необходимость соединения отливок из сплава BT14Л с обшивкой из сплава BT14 методом сварки плавлением, поскольку использование для изготовления отливок сплава другой марки потребовало бы проведения дополнительных исследований. Для данного сплава характерны повышенные прочностные свойства при сохранении удовлетворительной пластичности и хорошая свариваемость.

Кроме того, для фасонного литья нередко применяется сплав BT20Л. Легирование дополнительно Mo и Zr обеспечивает его превосходство по сравнению со сплавом BT5Л по прочностным свойствам. При этом сплав отличается хорошими литейными характеристиками и отличной свариваемостью, в том числе и со сплавами других марок. Сплав BT20Л используется для изготовления элементов конструкции планера – колец, фланцев, обойм, корпусов, в том числе деталей сложной конфигурации, а также прочих деталей и узлов самолетов и ракетно-космической техники.

Специально разработанный литейный сплав BT21Л уступает остальным сплавам по своим литейным свойствам, но превосходит их по прочностным характеристикам [6]. Легирование Zr, Cr и Mo значительно расширяет область кристаллизации сплава и,

как следствие, для него характерны пониженная жидкотекучесть и повышенная склонность к порообразованию. Отливки из сплава ВТ21Л обладают повышенным уровнем прочностных характеристик, но их пластичность невелика. Сплав применяется для изготовления отливок простой геометрической формы, используемых в конструкциях, подвергающихся воздействию высоких нагрузок.

Среди литейных титановых сплавов присутствует сплав ВТ23Л, обладающий высокими прочностными характеристиками. Однако сплавы ВТ1Л и ВТ5Л превосходят данный сплав по пластичности. Литейные свойства сплава ВТ23Л также находятся на невысоком уровне. В зависимости от скорости охлаждения структура изделий из сплава ВТ23Л может состоять из α -, β - и α'' -фаз. Изделия, изготовленные из него, применяются в узлах и агрегатах, эксплуатируемых в условиях высоких температур [16, 18].

Из-за высокого содержания β -стабилизаторов в сплаве ВТ35Л при охлаждении после затвердевания сохраняется метастабильная β -структура. Последующее газостатирование и старение обеспечивают высокие прочностные характеристики при сохранении удовлетворительной пластичности, поэтому сплав относят к высокопрочным, с высокой усталостной долговечностью. Технологичность сплава находится приблизительно на одном уровне со сплавом ВТ20Л. Из сплава ВТ35Л могут изготавливать литые высоконагруженные детали для космической и авиационной техники [2, 19].

Из псевдо- α -титанового сплава ВТ18УЛ изготавливают отливки деталей крыльчаток и турбин, температура эксплуатации которых достигает 550 °С. Это связано с его способностью сохранять высокие значения прочностных характеристик даже при повышенных температурах. Литейные свойства сплава высокие благодаря хорошей жидкотекучести и заполняемости [12, 20].

В начале 2000-х гг. во ФГУП «ВИАМ» создан новый титановый литейный сплав ВТ40Л. При его разработке использован принцип экономного легирования, который основан на применении небольших концентраций легирующих элементов, имеющих сравнительно невысокую стоимость и/или входящих в состав наиболее распространенных лигатур (ВнАл, АМТ, МФТА и т. д.). В таких сплавах также возможно использование доступных «естественных» лигатур – например, ферротитана. Преимуществом такой концепции легирования сплавов является использование отходов титанового производства и лома при выплавке. Сплав ВТ40Л помимо основных легирующих элементов содержит элементы внедрения – углерод и кислород, которые являются сильными упрочнителями. Однако, как известно, элементы внедрения снижают пластичность сплава, в связи с чем во ФГУП «ВИАМ» проведена работа по подбору оптимального содержания кислорода и углерода в сплаве ВТ40Л [21–23] – в результате достигнуты высокие значения надежности и прочностных характеристик в диапазоне рабочих температур (табл. 6). В табл. 7 представлены сравнительные данные о механических свойствах наиболее распространенных литейных титановых сплавов.

Таблица 6

Механические свойства сплава ВТ40Л при различных температурах [6]

Температура испытания, °C	σ _в , МПа	δ	ψ	KCU	KCT	σ ₁₀₀ ^{350°} , МПа
		%		МДж/м ²		
−70	1340	7,3–8,5	14–21	–	–	–
20	1030–1170	10,0–12,8	14–37	0,37–0,5	0,13–0,17	–
350	790–855	10,7–12,7	27–40,3	–	–	760
400	780–840	13,1–13,3	42	–	–	–

Таблица 7

Механические свойства литейных титановых сплавов [8]

Сплав	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	KCU, Дж/см ²
BT5Л	690	618	6	14	29,4
BT6Л	834	736	5	10	24,5
BT20Л	932	834	8	20	24,5
BT40Л	1030	900	5	12	29,4

Как видно из данных, приведенных в табл. 6 и 7, экономнолегированный литейный титановый сплав BT40Л превосходит серийные промышленные сплавы BT6Л и BT20Л по механическим свойствам. Применение отливок из сплава BT40Л взамен отливок из сплавов BT6Л и BT20Л приведет к заметному увеличению прочности конструкции, повышению сопротивления усталости, а также к снижению массы конструкции.

Сплав предназначен для получения фасонных отливок кронштейнов, корпусов, крыльчаток, турбинных колес и промежуточных опор. Отливки из этого сплава имеют прочность на уровне 1030 МПа и повышенные характеристики многочасовой прочности при сопротивлении усталости, поэтому могут использоваться взамен сплавов BT6Л и BT20Л.

Во ФГУП «ВИАМ» имеется полный цикл производства литых изделий из сплавов титана, в том числе интерметаллидных, включающее вакуумно-дуговые печи для выплавки слитков массой до 35 кг, участок изготовления керамических форм и вакуумно-индукционную печь с водоохлаждаемым тиглем для литья отливок массой до 2–3 кг, газостат для проведения ГИП (ВГО), а также вакуумные и атмосферные печи для проведения термической обработки. На оборудовании ФГУП «ВИАМ» возможно изготовление отливок практически из любых литейных титановых сплавов, в том числе из сплава BT40Л.

Заключения

Литейные титановые сплавы широко востребованы ввиду существенного повышения КИМ при изготовлении сложнопрофильных деталей по сравнению с технологией изготовления деформируемых сплавов даже несмотря на превосходство последних по механическим характеристикам. При необходимости изготовления изделий сложной конфигурации технология обработки давлением существенно уступает литейной технологии. Однако достоинства деформированных изделий очевидны. Литейные характеристики титановых сплавов высоки ввиду природных особенностей сплавов, поэтому при освоении технологии литья не потребовалась разработка сплавов специальных составов – большинство марок сплавов по основным легирующим элементам совпадает с составом деформируемых сплавов. Титановые сплавы хорошо свариваются, поэтому возможно изготовление сложных сварных конструкций из деформированных и литых частей аналогичных по составу сплавов.

В авиастроении наиболее часто используемыми сплавами являются сплавы марок BT5Л, BT6Л и BT20Л. Однако в настоящее время существует сплав, превосходящий по механическим характеристикам и удельным свойствам упомянутые сплавы – это сплав BT40Л. Замена авиационных деталей из сплавов BT5Л, BT6Л и BT20Л на аналогичные детали из сплава BT40Л может привести к существенному улучшению весовых характеристик и, как следствие, к повышению топливной эффективности. Производителем отливок из сплава BT40Л наряду с другими предприятиями отрасли может быть и ФГУП «ВИАМ».

В настоящее время в конструкции авиационных двигателей целесообразно использовать литые лопатки турбины низкого давления из интерметаллидных титановых γ -сплавов взамен лопаток из жаропрочных никелевых сплавов. В связи с этим во ФГУП «ВИАМ» проводятся активные исследования и разработка материалов для такой замены [24–27].

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
2. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. 520 с.
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. Дуюнова В.А., Леонов А.А., Молодцов С.В. Вклад ВИАМ в разработку легких сплавов и борьбу с коррозией изделий ракетно-космической техники // Труды ВИАМ. 2020. № 2 (86). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-22-30.
5. Бибииков Е.Л., Ильин А.А. Литые титановых сплавов: учеб. пособие. М.: Альфа-М: ИНФРА-М, 2014. 304 с.
6. Братухин А.Г., Бибииков Е.Л., Глазунов С.Г. и др. Производство фасонных отливок из титановых сплавов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ВИЛС, 1998. 292 с.
7. Моисеев В.Н. Титан и титановые сплавы // Машиностроение: энциклопедия: в 40 т. / под ред. К.В. Фролова. М.: Машиностроение, 2001. Т. II-3: Цветные металлы и сплавы. С. 272–353.
8. Колачев Б.А., Полькин И.С., Талалаев В.Д. Титановые сплавы разных стран. М.: ВИЛС, 2000. 318 с.
9. Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications / ed. C. Leyens, M. Peters. Wiley-VCH, 2003. 513 p.
10. Авиационные материалы: справочник: в 12 т. / под общ. ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2010. Т. 6: Титановые сплавы. 96 с.
11. Отливки фасонные из титановых сплавов. Технические условия: ОСТ 1 90060–92: утв. Департамент авиац. пром-сти Рос. Федерации 16.11.1992; ввод. в действие с 01.03.1993. М.: ВИАМ, 1992. 12 с.
12. Кузьмичева Л.Г., Введенская Е.К., Шаханова Г.В., Яновская Н.В. Развитие и промышленное применение высокотемпературной газостатической обработки титановых и жаропрочных никелевых сплавов // Технология легких сплавов. 1998. № 2. С. 20–24.
13. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Медведев П.Н., Павлова Т.В. Исследование двухфазного титанового сплава системы Ti–Al–Sn–Zr–Si– β -стабилизаторы // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
14. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля / под общ. ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд., с изм. и доп. М.: ВИАМ, 2019. 316 с.
15. Рахманкулов М.М., Пращенко В.М. Технология литья жаропрочных сплавов. М.: Интермет Инжиниринг, 2000. 464 с.
16. Илларионов А.Г., Попов А.А. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 137 с.
17. Колачев Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической техники. М.: Изд-во МАИ, 2001. 412 с.
18. Дзунович Д.А., Панин П.В., Лукина Е.А., Ширяев А.А. Влияние режимов термической обработки на структуру и свойства сварных крупногабаритных полуфабрикатов из титанового сплава BT23 // Труды ВИАМ. 2018. № 1 (61). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-7-7.

19. Борисова Е.А., Бочвар Г.А., Брун М.Я. и др. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. М.: Металлургия, 1980. 464 с.
20. Братухин А.Г., Колачев Б.А., Садков В.В. и др. Технология производства титановых самолетных конструкций. М.: Машиностроение, 1995. 448 с.
21. Сплав на основе титана и изделие, выполненное из него: пат. 2222627 Рос. Федерация; заявл. 03.06.02; опубл. 27.01.04.
22. Ночовная Н.А., Панин П.В., Алексеев Е.Б., Боков К.А. Современные экономнолегированные титановые сплавы: применение и перспективы развития // Металловедение и термическая обработка металлов. 2016. № 9 (735). С. 8–15.
23. Ночовная Н.А., Панин П.В., Кочетков А.С., Боков К.А. Опыт ВИАМ в области разработки и исследования экономнолегированных титановых сплавов нового поколения // Труды ВИАМ. 2016. № 9 (45). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-9-5-5.
24. Kochetkov A.S., Panin P.V., Nochovnaya N.A., Makushina M.A. Study of chemical inhomogeneity in beta-solidifying TiAl alloys of various composition // Metallurgist. 2021. Vol. 64. No. 9–10. P. 962–973. DOI: 10.1007/s11015-021-01077-1.
25. Горлов Д.С., Александров Д.А., Замятова О.В., Азаровский Е.Н. Исследование возможности защиты интерметаллидного титанового сплава от фреттинг-износа путем нанесения ионно-плазменного покрытия // Труды ВИАМ. 2018. № 4 (64). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-51-58.
26. Кочетков А.С. Структура и свойства литейных титановых сплавов различных систем легирования в тонкостенных фасонных отливках: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2016. 23 с.
27. Дзунович Д.А., Алексеев Е.Б., Панин П.В., Лукина Е.А., Новак А.В. Структура и свойства листовых полуфабрикатов из деформируемых интерметаллидных титановых сплавов разных классов // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 17–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-17-25.

УДК 678.8

Е.Н. Каблов¹, С.В. Кондрашов¹, А.А. Мельников¹,
С.А. Павленко¹, М.А. Гусева¹, А.А. Пыхтин¹, С.А. Ларионов¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛООВОГО РЕЖИМА FDM-ПЕЧАТИ НА СТРУКТУРИРОВАНИЕ И КОРОБЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНА

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-48-58

Проведено исследование влияния температуры печати полиэтилена на формоустойчивость образцов, полученных способом FDM-печати. Показано, что изменение температуры сопла от 200 до 260 °C приводит к уменьшению отклонения от плоскости в восемь раз. При этом предел прочности остается практически неизменным, а относительное удлинение увеличивается на 30 %. Методами реологических и микроструктурных исследований установлено, что наблюдаемый эффект связан с изменением структуры полиэтилена, которое инициируется повышенной температурой головки экструдера принтера. Сделано предположение о том, что вероятной причиной изменения структуры полиэтилена является изменение протекания процесса кристаллизации из-за частичной термоокислительной деструкции полимерной матрицы в экструдерной головке 3D-принтера.

Ключевые слова: FDM-печать, полиолефины, коробление, физико-механические свойства, реологические свойства, микроструктура.

E.N. Kablov¹, S.V. Kondrashov¹, A.A. Melnikov¹,
S.A. Pavlenko¹, M.A. Guseva¹, A.A. Pykhtin¹, S.A. Larionov¹

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE THERMAL REGIME OF FDM PRINTING ON THE STRUCTURING AND WARPING OF POLYETHYLENE SAMPLES

The study of the influence of the temperature of polyethylene printing on the dimensional stability of samples obtained by the method of FDM printing has been carried out. It is shown that a change in the temperature of the nozzle from 200 to 260 °C leads to a decrease in the deviation from the plane by a factor of eight. In this case, the tensile strength remains practically unchanged, and the elongation increases by 30 %. It has been established by the methods of rheological and microstructural studies that the observed effect is associated with a change in the structure of polyethylene, which is initiated by an increased temperature of the printer's extruder head. It has been suggested that the likely reason for the change in the structure of polyethylene is a change in the course of the crystallization process due to partial thermal oxidative destruction of the polymer matrix in the extruder head of a 3D printer.

Keywords: FDM printing, polyolefins, warpage, physical and mechanical properties, rheological properties, microstructure.

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

Основным направлением, которое стимулирует развитие концепции четвертой промышленной революции «Индустрия 4.0», является развитие аддитивных технологий [1–3]. Для переработки термопластичных материалов, имеющих большой потенциал

использования в авиастроении [4–7], наиболее широко используется один из видов аддитивной технологии – FDM-печать (Fused Deposition Modeling).

Построение детали при данном способе печати происходит путем нанесения нити расплавленного термопластичного материала на предыдущие слои изделия, которое находится на рабочем столе. После завершения построения очередного слоя стол опускается и процесс повторяется.

В настоящее время проявляется тенденция использования FDM-технологии не только для изготовления прототипов, но и реальных изделий, в частности, конструкционного назначения. Крайне перспективными для этой цели являются частично-кристаллические полимеры. Данное обстоятельство объясняет интерес исследователей к возможности использования FDM-процессов для переработки полимерных матриц этого типа, обладающих высокими физико-механическими свойствами и термостойкостью, такими как полиэфирэфиркетон [8, 9], полиамид [10, 11], полифениленсульфид [12, 13].

Одним из факторов, который сдерживает широкое промышленное применение данного способа и ограничивает тип используемой полимерной матрицы, является коробление изделия и изменение его геометрических размеров в ходе FDM-процесса [14]. Величину данного эффекта определяет усадка полимера [15] из-за уменьшения его объема при застывании нити расплава, а также зависимость релаксации ориентированного состояния макромолекул от градиентов температуры, возникающих при печати [16, 17].

Следует отметить, что по сравнению с аморфными материалами величина усадки в частично-кристаллических полимерах оказывается существенно больше из-за более плотной упаковки макромолекул в процессе кристаллизации [18, 19]. В работе [20] показано, что большее увеличение плотности приводит к большему изменению объема застывающей дорожки расплава при FDM-печати.

Уменьшить эффект коробления позволяет подбор оптимальных параметров технологического режима печати [21–23] и разработка алгоритмов печати, учитывающих изменение размеров детали в результате процессов усадки [24], а также использование в составе дополнительных элементов, компенсирующих появление дефектов [25].

Другой подход к решению задачи стабильности формы изделия из частично-кристаллических полимеров связан с модификацией полимерной матрицы. Так, для модификации полипропилена могут быть использованы растительные волокна из конопли [26] и целлюлозы [27], а также гипс [28] и перлит [29]. Введение в матрицу наполнителей снижает температурный коэффициент линейного расширения и эффективно уменьшает коробление. Однако для достижения значительного эффекта требуется достаточно высокая степень наполнения – около 15–20 % (по массе), что может приводить к агломерации волокон наполнителя и, как следствие, к возникновению концентраторов напряжений [27].

Для снижения эффекта коробления также могут использоваться полимерные смеси. В работе [29] показано, что быстрая кристаллизация полиэтилентерефталата в смеси «полипропилен + полиэтилентерефталат» существенно улучшает качество печати. В работе [30] показано, что добавка 20 % (по массе) низкомолекулярных углеводородных смол в полипропилен уменьшает его коробление в 5 раз, однако при этом физико-механические характеристики смеси снижаются по сравнению с чистым полипропиленом.

Использование сополимеров частично-кристаллических полимеров в качестве сырья для FDM-печати также положительно влияет на формоустойчивость напечатанных деталей [31].

Цель данной работы – исследование не описанного ранее способа уменьшения усадочных явлений в процессе FDM-печати – структурообразования полиэтилена, инициированного повышенной температурой экструзии.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 10. «Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии получения деталей, полуфабрикатов и конструкций» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [32].

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали полиэтилен марки ПВД 158-03-020, модифицированный 0,2 % (по массе) экструдатом полиамида с декабромдифенилоксидом и техническим углеродом марки П-803 (ГОСТ 7885–86), с концентрацией 0,2 % (по массе); модификатор введен для увеличения адгезии детали к рабочему столу. Филамент для печати диаметром 1,75 мм изготовлен методом экструзии при температуре 190 °С на технологической линии Rheoskam. В состав линии входят экструдер и намоточное устройство с измерительным модулем Zumbach ODAC 16 XY. Образцы (лопатки – тип 5 по ГОСТ 11262–2017) изготовлены на принтере Magnum Creative 2 PRO при ориентации нитей печати под углом ± 45 градусов, заполнение внутриконтурного пространства – до 100 %.

Реологические исследования расплавов нанокompозита проводили с использованием реометра AR 2000 ex в осцилляционном режиме измерений. Измерения модулей накопления и потерь (G' , G''), а также тангенса угла механических потерь ($\tan \delta$) проводили при динамическом нагреве образцов с постоянной скоростью 2 °С/мин в диапазоне температур от 100 до 250 °С. Зависимости реологических характеристик от частоты получали в условиях испытаний при частотах от 0,1 до 100 рад/с и температурах 80, 100, 140 и 180 °С.

Эксперименты по термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с помощью прибора синхронного термоанализатора STA 449 F1 с датчиком DSK 3. Образцы прогревали на воздухе со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Для исследования микроструктуры из образцов полиолефина изготовлены низкотемпературные сколы в жидком азоте, после чего они приклеивались с помощью токопроводящего клея на основе углерода к держателю образцов сканирующего электронного микроскопа. После полного высыхания клея при комнатной температуре поверхность сколов (торец) подвергалась ионно-плазменному травлению в вакуумной установке JFC-1100 (фирма Jeol). Для снятия электрических зарядов при исследовании образцов в сканирующем электронном микроскопе на них наносится слой золота. Подготовленные таким образом поверхности образцов исследовали в сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 10000$ до $\times 100000$.

Физико-механические характеристики определяли по ГОСТ Р 56800–2015 с использованием разрывной машины Zwick/Roell Z020. Скорость растяжения составляла 50 мм/мин.

Для исследования степени кристалличности образцов из полиэтилена использовали методики рентгеноструктурного анализа. Регистрация дифрактограмм выполнена с применением дифрактометра Empyrean в монохроматическом $\text{Cu K}\alpha$ -излучении (на длине волны 0,15418 нм), в диапазоне углов $2\theta = 15\text{--}100$ градусов с шагом $\Delta 2\theta = 0,016$ градусов и выдержкой 50 с. Расшифровка дифрактограмм проведена с применением специализированной программы HighScore и базы данных PDF-2. Количественное содержание фаз и периоды решетки определены с применением полнопрофильного метода Ритвельда.

Коробление образца характеризовали величиной OP – отклонением от плоскости, т. е. максимальным смещением по вертикали нижней грани лопатки (рис. 1), которое вычисляли по формуле

$$OP = H - h_3 - \left(\frac{h_1 + h_2}{2} - h_3 \right).$$

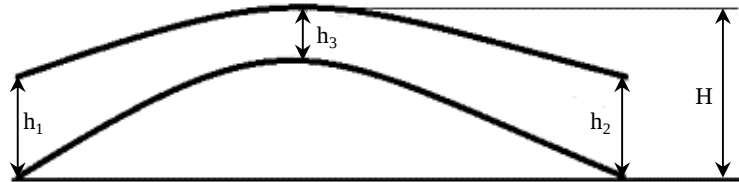


Рис. 1. Схема к формуле для вычисления величины отклонения от плоскости OP

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведена зависимость изменения отклонения от плоскости от температуры сопла FDM-принтера.

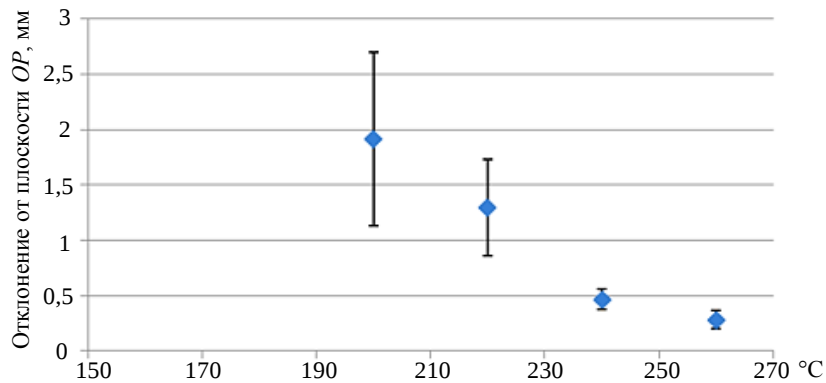


Рис. 2. Зависимость изменения отклонения образцов от плоскости от температуры сопла FDM-принтера

Как видно из приведенных результатов, уменьшение температуры сопла с 260 до 200 °C приводит к существенному увеличению величины OP (от $0,28 \pm 0,08$ до $1,91 \pm 0,78$ мм) и прогибу плоскости детали (рис. 3).

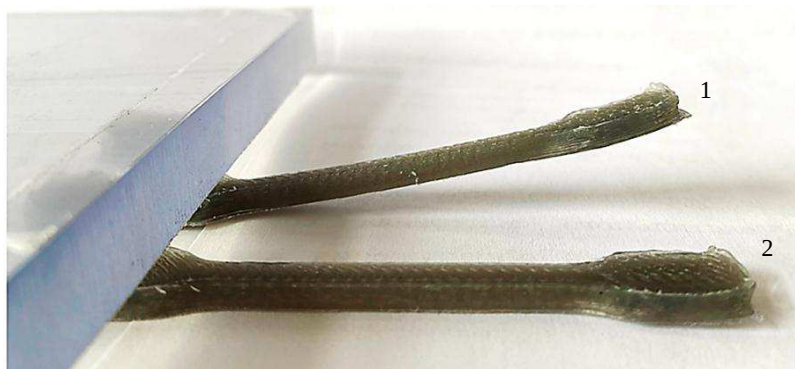


Рис. 3. Внешний вид образцов, полученных при температуре сопла FDM-принтера 260 (1) и 200 °C (2)

На рис. 4 приведены физико-механические характеристики образцов, полученных при различной температуре головки экструдера FDM-принтера.

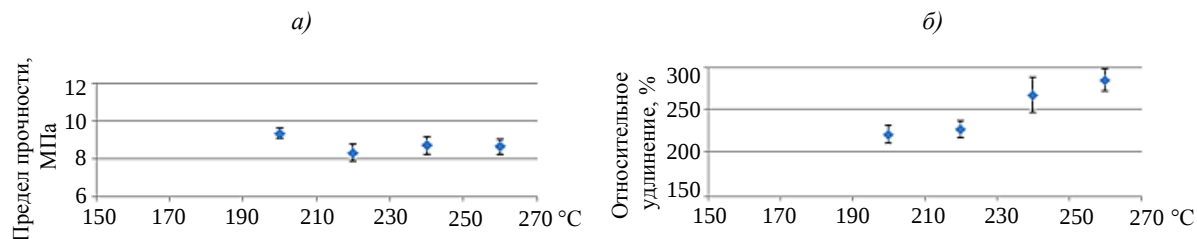


Рис. 4. Зависимости предела прочности и относительного удлинения от температуры сопла

Как видно из представленных данных, увеличение температуры экструдирования полимерной нити приводит к монотонному увеличению относительного удлинения – от 220 до 280 %. При этом величина предела прочности остается практически постоянной и составляет 8,6–9,3 МПа. Следует отметить, что значения предела прочности и относительного удлинения образцов полиэтилена, полученных способом литья под давлением, составляют $17,7 \pm 0,18$ МПа и $210,2 \pm 10,25$ % соответственно.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что степень кристалличности исследованных образцов слабо зависит от температуры сопла и уменьшается с 46 до 44 % при увеличении температуры сопла от 200 до 260 °C.

Возможной причиной наблюдаемых эффектов является изменение структуры полиэтилена, которое инициируется увеличением температуры головки экструдера. Подтверждением данного предположения являются результаты исследования реологических характеристик исходного филамента и образцов полиэтилена, напечатанных при различной температуре сопла (рис. 5). На рис. 5, а приведены изменения модулей накопления и потерь исходного филамента при увеличении температуры в процессе нагрева.

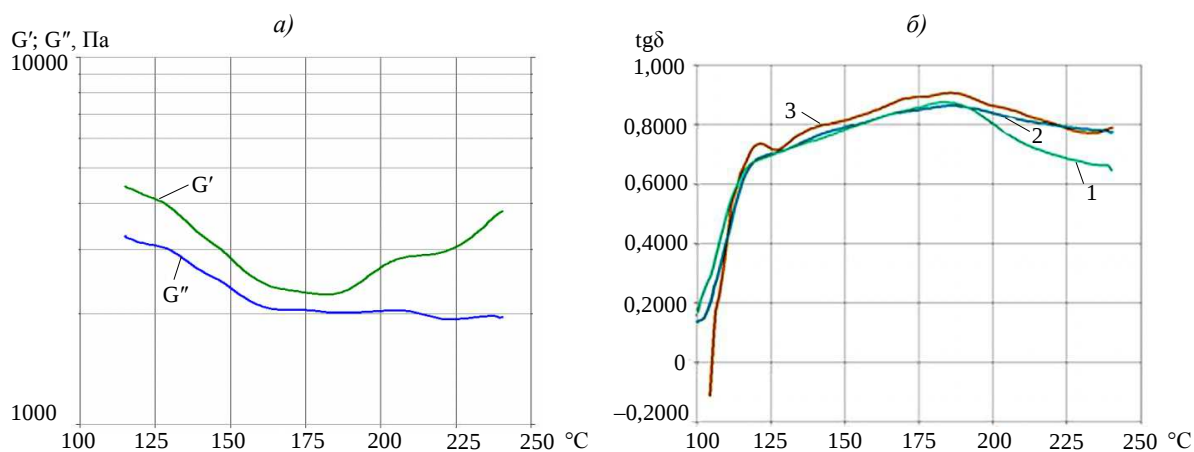


Рис. 5. Температурные зависимости модулей накопления G' и потерь G'' исходного филамента при его нагревании с постоянной скоростью (а) и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ (б) для образцов, напечатанных при температурах: 200 (1), 240 (2) и 260 °C (3)

Как видно из приведенных результатов, при повышении температуры расплава >180 °C наблюдается рост модуля накопления G' , что может быть связано как с процессом

образования поперечных химических связей между макромолекулами [33, 34], так и с увеличением плотности физических узлов сетки зацепления [35, 36]. Следует отметить, что хотя кривая модуля накопления не пересекает кривую модуля потерь, расплав филамента течет при приложении внешнего давления. Величина повышения температуры расплава составляет 1,2 г/мин, что свидетельствует о локальности процессов структурирования.

О структурировании расплава при увеличении температуры головки экструдера также свидетельствует температурная зависимость тангенса угла механических потерь для образцов, напечатанных при различных температурах (рис. 5, б). Наличие на кривой $\tan \delta$ ряда локальных максимумов, показывает присутствие в расплаве ряда подсистем с различными временами релаксации.

На рис. 6 представлены зависимости вязкости расплава от частоты динамических испытаний при различных температурах, полученные для образцов, которые напечатаны при температурах экструдерной головки 200 и 260 °С.

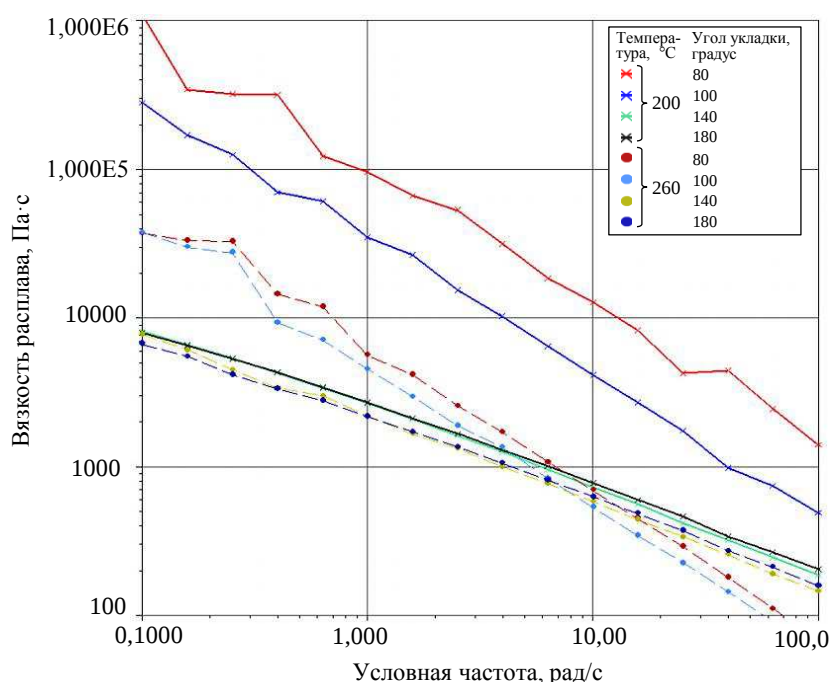


Рис. 6. Частотная зависимость вязкости расплава при различных температурах для образцов, напечатанных при температурах 200 и 260 °С

Как видно из приведенных данных, частотные зависимости вязкости расплава при температурах больше температуры кристаллизации для образцов, напечатанных при температурах 200 и 260 °С, практически не отличаются. При уменьшении температуры до 80–100 °С вязкость увеличивается, однако масштаб этого увеличения существенно различается: если для образца, полученного при температуре сопла 260 °С, вязкость при частоте 0,1 Гц изменяется от $8 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^4$ Па·с, то при температуре печати образца 200 °С изменение вязкости оказывается от $8 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^5$ – $1 \cdot 10^6$ Па·с, т. е. на два порядка больше.

Согласно подходу, который предложен в работе [37], вязкость η определяется силами межмолекулярного взаимодействия, которые зависят от среднего расстояния между молекулами, а следовательно, от молярного объема вещества V_m , и может быть выражена в виде

$$\frac{c}{\eta} = V_m - b, \quad (1)$$

где c и b – константы; $V_m = \mu/\rho(T)$; μ – молекулярная масса; ρ – плотность.

Для удобства дальнейшего анализа представим формулу (1) в виде

$$\eta(T) = \frac{c\rho(T)}{\mu - b\rho(T)}. \quad (2)$$

Физический смысл формулы (2) очевиден. При малых значениях плотности вязкость линейно увеличивается с увеличением плотности, а при больших плотностях практически от плотности не зависит и остается постоянной.

Таким образом, чем больше изменение вязкости при уменьшении температуры, тем большим будет изменение плотности, а следовательно, и усадка при застывании расплава. Именно такая зависимость наблюдается в описываемых экспериментах. Полученный результат коррелирует с данными работы [38] и позволяет обосновать возможность использования реологических методов исследования для выбора состава филамента для FDM-печати.

Косвенным подтверждением влияния на структуру полимера температуры печати служат результаты исследования микроструктуры образцов полиэтилена, напечатанных при температурах 200 (рис. 7, а–в) и 260 °C (рис. 7, г–е). Если считать, что при проведении ионно-плазменного травления в первую очередь разрушают участки матрицы с малым межмолекулярным взаимодействием, то на основании представленных микроструктур можно предположить, что количество таких областей в образце, экструдированном при более высокой температуре, увеличивается. По-видимому, это свидетельствует о менее плотной упаковке молекул в таком образце.

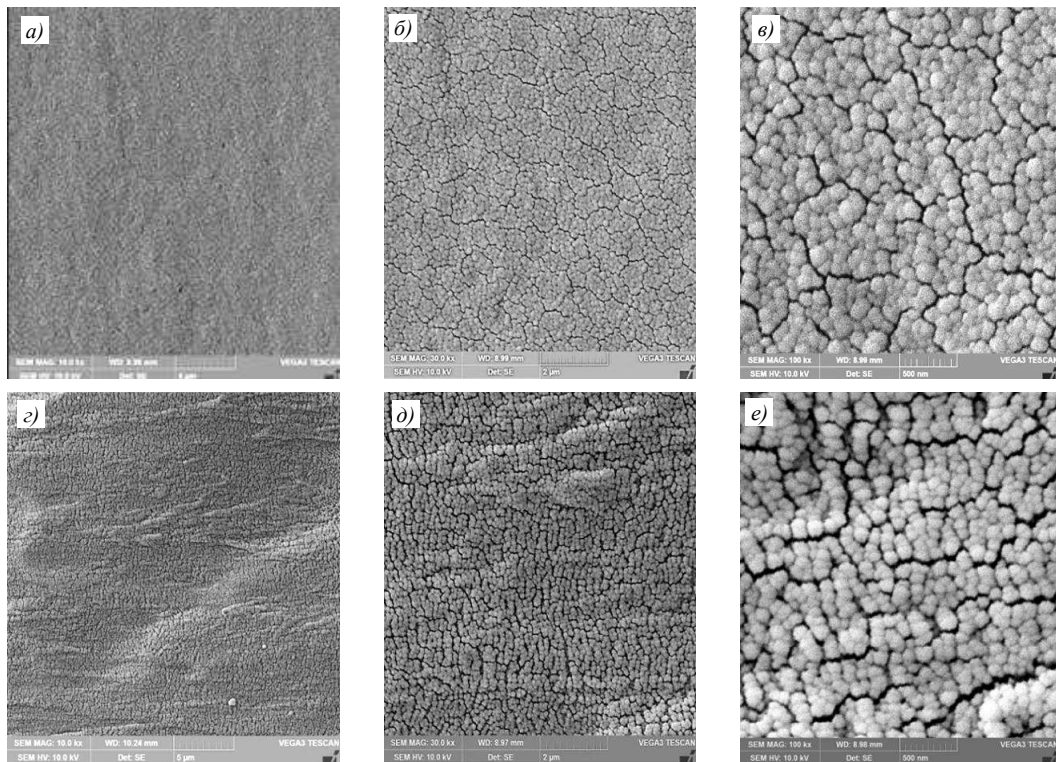


Рис. 7. Микроструктуры образцов полиэтилена, полученных при температурах сопла экструдерной головки 200 (а–в) и 260 °C (г–е), при различных увеличениях

Наиболее вероятной причиной изменения структуры полиэтилена является изменение протекания процесса кристаллизации из-за частичной термоокислительной деструкции полимерной матрицы в экструдерной головке 3D-принтера. При охлаждении расплава, который содержит фрагменты с меньшей молекулярной массой, в первую очередь происходит кристаллизация именно этих фрагментов за счет их более высокой подвижности. Образовавшиеся кристаллиты, по-видимому, тормозят движение полимерных цепей молекул в аморфных областях, тем самым замедляя складывание в кристаллы цепей с более высокой молекулярной массой и уменьшая соотношение между кристаллической и аморфной фазами в застывшем расплаве. Увеличение доли полимера «застеклованного» в аморфном состоянии, уменьшает изменение объема расплава при его застывании, а также усадочные явления [20].

На рис. 8, а приведены данные термогравиметрического анализа, показывающие, что температура начала потери массы в исходном полиэтилене составляет 235 °С. После экструзии полиэтилена при 260 °С эта величина увеличивается до 240 °С, при этом скорость потери массы оказывается более высокой, что подтверждает предположение о возможности протекания процесса термоокислительной деструкции в сопле принтера. На рис. 8, б приведены кривые ДСК филамента, подвергнутого действию цикла «нагрев–охлаждение–повторный нагрев». В ходе второго прогрева на ДСК-кривой появляются перегибы в области температур, соответствующих началу релаксационных процессов в полиэтилене – около 50–55 °С, которые могут быть интерпретированы как «холодная» кристаллизация из «застеклованного» при охлаждении аморфного состояния. Кроме того, величина теплового эффекта кристаллизации тонких пленок полиэтилена, экструдированных из сопла при температурах 260 и 200 °С, составляет 47 и 62 Дж/г соответственно, что свидетельствует о меньшей степени кристалличности материала, напечатанного при более высокой температуре.

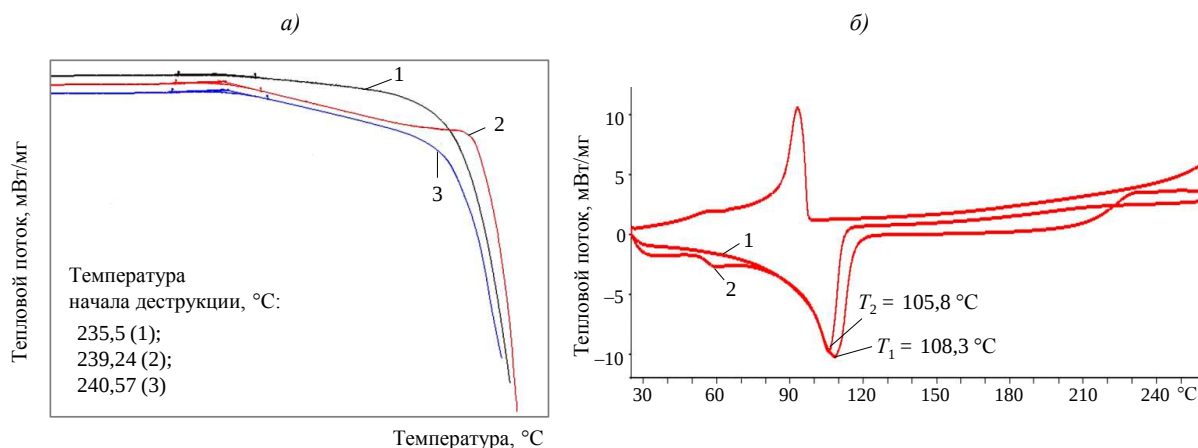


Рис. 8. ДСК-кривые: а – исходного полиэтилена (1), полиэтилена, напечатанного при температурах 200 (2) и 260 °С (3); б – филамента в ходе цикла нагрев (1), охлаждение, повторный нагрев (2)

Заключения

Показано, что с увеличением температуры сопла FDM-принтера коробление образцов полиэтилена, модифицированного полиамидом с декабромдифенилоксидом и техническим углеродом, уменьшается. Изменение температуры сопла от 200 до 260 °С

приводит к уменьшению отклонения от плоскости в 8 раз. При этом предел прочности остается практически неизменным, а относительное удлинение увеличивается на 30 %.

Методами реологических и микроструктурных исследований установлено, что наблюдаемый эффект связан с изменением структуры полиэтилена, которое инициируется повышенной температурой головки экструдера принтера.

Наиболее вероятной причиной изменения структуры полиэтилена является изменение протекания процесса кристаллизации из-за частичной термоокислительной деструкции полимерной матрицы в экструдерной головке 3D-принтера. Это приводит к увеличению доли полимера «застеклованного» в аморфном состоянии, уменьшает изменение объема расплава при его застывании, а следовательно, снижает усадку.

Обоснована возможность использования реологических методов исследования для выбора состава филамента для FDM-печати.

Статья подготовлена в рамках выполнения работ по гранту РФФИ № 18-29-03253 «Исследование возможности FDM-печати нанокompозитов на основе полиолефинов и наноразмерного волокна оксида алюминия Nafen, полученных методом in situ полимеризации с аппретированием волокна».

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // Металлы Евразии. 2017. № 1. С. 2–6.
2. Онищенко Г.Г., Каблов Е.Н., Иванов В.В. Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения // Инновации. 2020. № 6 (260). С. 3–16.
3. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.
4. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Платонов М.М., Перфилова Д.Н. Термопластичные материалы нового поколения для авиации // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 420–436. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-420-436.
5. 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.
6. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
7. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А., Сорокин А.Е. Влияние технологических режимов FDM-печати и состава используемых материалов на физико-механические характеристики FDM-моделей (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 10 (82). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.
8. Zhao F., Li D., Jin Z. Preliminary investigation of poly-ether-ether-ketone based on fused deposition modeling for medical applications // Materials. 2018. Vol. 11. No. 2. P. 288–299.
9. Rinaldi M., Ghidini T., Cecchini F. et al. Additive layer manufacturing of poly (ether ether ketone) via FDM // Composites. Part B: Engineering. 2018. Vol. 145. P. 162–172.
10. Zhang X., Fan W., Liu T. Fused deposition modeling 3D printing of polyamide-based composites and its applications // Composites Communications. 2020. Vol. 21. P. 100413.
11. Peng X., Zhang M., Guo Z. et al. Investigation of processing parameters on tensile performance for FDM-printed carbon fiber reinforced polyamide 6 composites // Composites Communications. 2020. Vol. 22. P. 100478.

12. Geng P., Zhao J., Gao Z. et al. Effects of Printing Parameters on the Mechanical Properties of High-Performance Polyphenylene Sulfide Three-Dimensional Printing // 3D Printing and Additive Manufacturing. 2021. Vol. 8. No. 1. P. 33–41.
13. El Magri A., Vaudreuil S., El Mabrouk K. et al. Printing temperature effects on the structural and mechanical performances of 3D printed Poly-(phenylene sulfide) material // Materials Science and Engineering: IOP Conference Series. 2020. Vol. 783. No. 1. P. 012001.
14. Mohamed O.A., Masood S.H., Bhowmik J.L. Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects // Advances in Manufacturing. 2015. Vol. 3. No. 1. P. 42–53.
15. Kochesfahani S.H. Improving PLA-based material for FDM 3D-printers using minerals (principles and method development) // Proceedings of the Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference. 2016. P. 1958–1614.
16. Turner B.N., Gold S.A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness // Rapid Prototyping Journal. 2015. Vol. 21. No. 3. P. 250–261.
17. Duty C., Ajinjeru C., Kishore V. et al. What makes a material printable? A viscoelastic model for extrusion-based 3D printing of polymers // Journal of Manufacturing Processes. 2018. Vol. 35. No. 10. P. 526–537.
18. Mark J.E. Physical properties of polymers handbook. New York: Springer, 2007. P. 825.
19. Тарер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.
20. Spoerk M., Holzer C., Gonzalez-Gutierrez J. Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage // Journal of Applied Polymer Science. 2020. Vol. 137. No. 12. P. 48545.
21. Rosli A.A., Shuib R.K., Ishak K.M. et al. Influence of bed temperature on warpage, shrinkage and density of various acrylonitrile butadiene styrene (ABS) parts from fused deposition modelling (FDM) // AIP Conference Proceedings. 2020. Vol. 2267. No. 1. P. 020072.
22. Alsoufi M.S., Elsayed A.E. Warping deformation of desktop 3D printed parts manufactured by open source fused deposition modeling (FDM) system // International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering. 2017. Vol. 17. P. 7–16.
23. Peng A.H. Research on the interlayer stress and warpage deformation in FDM // Advanced Materials Research. 2012. Vol. 538. P. 1564–1567.
24. Noriega A., Blanco D., Alvarez B.J. et al. Dimensional accuracy improvement of FDM square cross-section parts using artificial neural networks and an optimization algorithm // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2013. Vol. 69. No. 9–12. P. 2301–2313.
25. Dilberoglu U.M., Simsek S., Yaman U. Shrinkage compensation approach proposed for ABS material in FDM process // Materials and Manufacturing Processes. 2019. Vol. 34. No. 9. P. 993–998.
26. Pickering K., Stoof D. Sustainable composite fused deposition modeling filament using post-consumer recycled polypropylene // Journal of Composites Science. 2017. Vol. 1. No. 2. P. 17.
27. Dong M., Zhang S., Gao D. et al. The study on polypropylene applied in fused deposition modeling // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2065. No. 1. P. 030059.
28. Spoerk M., Sapkota J., Weingrill G. et al. Shrinkage and Warpage Optimization of Expanded-Perlite-Filled Polypropylene Composites in Extrusion-Based Additive Manufacturing // Macromolecular Materials and Engineering. 2017. Vol. 302. No. 10. P. 1700143.
29. Chatham C.A., Zawaski C.E., Bobbitt D.C. et al. Semi-Crystalline Polymer Blends for Material Extrusion Additive Manufacturing Printability: A Case Study with Poly (ethylene terephthalate) and Polypropylene // Macromolecular Materials and Engineering. 2019. Vol. 304. No. 5. P. 1800764.
30. Das A., Marnot A.E.C., Fallon J.J. et al. Material extrusion-based additive manufacturing with blends of polypropylene and hydrocarbon resins // ACS Applied Polymer Materials. 2019. Vol. 2. No. 2. P. 911–921.
31. Spiegel G., Paulik C. Polypropylene Copolymers Designed for Fused Filament Fabrication 3D-Printing // Macromolecular Reaction Engineering. 2020. Vol. 14. No. 1. P. 1900044.

32. 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.
33. Kim B.K., Kim K.J. Cross-Linking of polypropylene by peroxide and multifunctional monomer during reactive extrusion // *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*. 1993. Vol. 12. No. 3. P. 263–269.
34. Chodak I., Zimanyova E. The effect of temperature on peroxide initiated crosslinking of polypropylene // *European Polymer Journal*. 1984. Vol. 20. No. 1. P. 81–84.
35. Krajenta J., Safandowska M., Pawlak A. The re-entangling of macromolecules in polypropylene // *Polymer*. 2019. Vol. 175. P. 215–226.
36. Tuskaev V.A., Gagieva S.C., Kurmaev D.A. et al. Novel titanium (IV) diolate complexes with additional O-donor as precatalyst for the synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene with reduced entanglement density: Influence of polymerization conditions and its implications on mechanical properties // *Applied Organometallic Chemistry*. 2021. P. e6256.
37. Лабораторные работы по курсу «Молекулярная физика» URL: [http://genphys.phys.msu.ru/rus/lab/mol/Lab208\(2018\).pdf](http://genphys.phys.msu.ru/rus/lab/mol/Lab208(2018).pdf) (дата обращения: 30.05.2021).
38. Bertolino M., Battezzore D., Arrigo R. et al. Designing 3D printable polypropylene: Material and process optimization through reology // *Additive Manufacturing*. 2021. Vol. 40. P. 101944.

УДК 691:699.844

Е.М. Шульдешов¹, И.Д. Краев¹, Е.П. Образцова¹**МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗВУКОПОГЛОЩАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ
АВИАЦИОННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-59-72

Представлены обзор используемых звукопоглощающих конструкций (ЗПК), а также направления исследований по совершенствованию как самих конструкций, так и применяемых для их изготовления материалов. Рассмотрены преимущества и недостатки существующих вариантов ЗПК. Классифицированы и описаны основные подходы к решению вопроса повышения акустической эффективности таких конструкций. Приведены преимущества и недостатки практической реализации каждого подхода. Сделан вывод о наиболее перспективном направлении исследований.

Ключевые слова: звукопоглощающий материал, звукопоглощающая конструкция, акустическая эффективность, поверхностная плотность, пористый материал, эксплуатационные свойства.

E.M. Shuldeshov¹, I.D. Kraev¹, E.P. Obraztsova¹**MATERIALS FOR SOUND-PROOF DESIGNS
OF AIRCRAFT ENGINES (review)**

An overview of applied sound-proof designs, and also the directions of researches on improvement both designs, and materials applied to their manufacturing. The advantages and disadvantages of the existing ZPK options are considered. The main approaches to the solution of question of increase of acoustic efficiency of sound-proof designs are classified and described. Advantages and shortcomings of practical implementation of each approach are given. The conclusion is drawn on the most perspective direction of researches.

Keywords: sound-proof material, sound-proof design, acoustic efficiency, surface density, porous material, operational properties.

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

Введение

Соответствие воздушных судов (ВС) требованиям по уровню шума на местности – один из основных показателей, который находится на втором месте после обеспечения безопасности полета [1].

Данные по уровню шума ВС на местности вносятся производителем в базу летно-технических и шумовых характеристик Международной организации гражданской авиации (ИКАО; International Civil Aviation Organization – ICAO) и применяются для расчета зон шумленности аэропортов [2]. Отсутствие данных или их несоответствие требованиям ИКАО в ряде стран приводит либо к запрету эксплуатации ВС, либо к уплате крупных экологических штрафов. Например, с 2002 г. Европейским союзом в одностороннем порядке принята директива № 2002/30/ЕС, вводящая дополнительные ограничения на эксплуатацию ВС, уровни шума которых не имеют запаса в 5 EPN дБ и более [3].

Поскольку требования по уровню шума на местности имеют тенденцию к ужесточению, снижение шума разрабатываемых и существующих ВС является актуальной задачей.

Основным источником акустической эмиссии гражданских ВС является двигатель. Для турбореактивных двухконтурных двигателей (ТРДД) со степенью двухконтурности >8 шум вентилятора является доминирующим на режимах взлета и набора высоты. На режиме посадки преобладает шум обтекания элементов планера [4].

Существующие способы снижения шума ТРДД можно разделить на две категории [5]:

- снижение генерации шума элементами двигательной установки (ДУ) и реактивной струей. К данной категории относятся следующие способы: оптимизация конструкции ступени вентилятора, оптимизация геометрических и термодинамических характеристик камеры сгорания, снижение шума струи, снижение шума, генерируемого за счет взаимодействия струи и элементов фюзеляжа. Реализация данных способов может приводить к ухудшению характеристик ТРДД (увеличению массы, уменьшению тяги и т. д.);

- снижение шума при его распространении. К данной категории относятся следующие способы: оптимизация формы канала и выходного сечения воздухозаборника, экранирование шума струи и вентилятора ДУ планером ВС [6], применение звукопоглощающих конструкций (ЗПК) в следующих узлах: воздухозаборный канал, обе поверхности канала наружного контура, камера смешения потоков каналов внутреннего и наружного контура. К ограничивающим факторам применения ЗПК можно отнести увеличение массы изделия, а в ряде случаев отсутствие возможности размещения ЗПК в узлах уже существующих двигателей.

Опыт разработки ВС показал, что применения способов первой категории для достижения требуемых ИКАО уровней шума недостаточно, поэтому вопросы снижения шума ВС неразрывно связаны с применением ЗПК в каналах силовой установки и воздухозаборнике [7].

В данной статье рассмотрены вопросы разработки и создания новых материалов и конструктивных решений для ЗПК.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.3. «Материалы и покрытия для защиты от ЭМИ, ударных, вибрационных, акустических и электрических воздействий» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Применяемые материалы и конструкции

Активные работы по разработке ЗПК начались в 1950-е гг. К звукопоглощающим конструкциям первых модификаций предъявляли следующие требования: гашение акустических колебаний не менее одной гармоники, снижение аэродинамического сопротивления, достаточная конструкционная прочность. Первые варианты ЗПК включали перфорированную обшивку из металла или асбоцемента и заполнитель из слоев волокнистых материалов на основе стекло-, минеральных или других типов волокон [8]. Воздействие в процессе эксплуатации агрессивных жидкостей (масла, керосин и т. д.), влаги и загрязняющих веществ (пыль, песок, сажа) приводило к увеличению массы таких конструкций и значительному снижению их акустических характеристик.

Параллельно в авиационной промышленности получила распространение практика применения сотовых заполнителей в составе трехслойных конструкций. Данное решение позволяло снизить массу до 30 % по сравнению с вариантами, состоящими из обшивок, соединенных продольными или поперечными элементами, а также обеспечить

высокую эксплуатационную надежность конструкций и технологичность производства [9]. С середины 1960-х гг. сотовые заполнители стали применяться в качестве внутренних слоев ЗПК.

Резонансные ЗПК представляют собой трехслойные конструкции, фронтальная обшивка которых перфорирована (рис. 1).

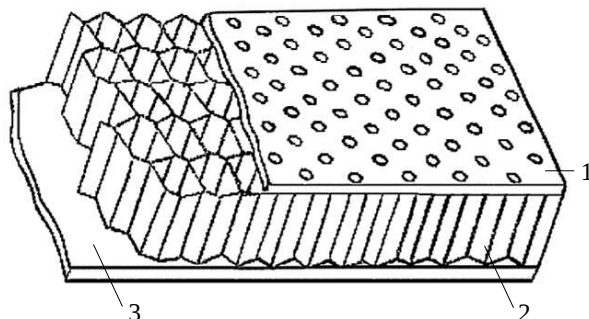


Рис. 1. Схематичное изображение однослойной звукопоглощающей конструкции: 1 – перфорированный лист; 2 – сотовый заполнитель; 3 – неперфорированный лист [10]

Кроме высоких прочностных показателей и низкой массы подобные конструкции обладают высокой стойкостью к воздействию эксплуатационных факторов и позволяют использовать их длительное время без значительного ухудшения характеристик.

Принцип действия резонансных ЗПК основан на эффектах поглощения и рассеяния шума отдельными резонансными ячейками [11]. Снижение акустической энергии происходит благодаря образованию вихрей при прохождении волны через отверстия перфорированного слоя с последующим их рассеиванием [12, 13]. При этом потери максимальны на резонансной частоте.

Резонансные ЗПК имеют высокие показатели звукопоглощения в узком диапазоне частот (не более 500–700 Гц) [14] и, как правило, вид кривой зависимости звукопоглощения от частоты, представленный на рис. 2.

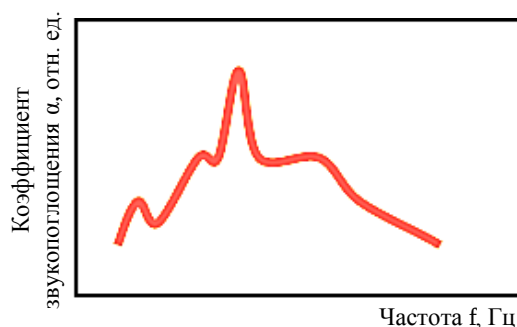


Рис. 2. Схематичное изображение кривой зависимости звукопоглощения однослойных звукопоглощающих конструкций от частоты

Акустические характеристики ЗПК зависят от следующих параметров: толщины перфорированного листа, процента перфорации (отношения площади отверстий к площади перфорированного листа), диаметра отверстий, а также от высоты сотового заполнителя и поперечного размера ячейки [5]. Данные параметры подбирают таким образом, чтобы получить оптимальные значения импеданса, которые рассчитывают для каждого узла системы шумоглушения для режимов посадки, набора высоты и взлета

[15], создавая такие граничные условия, при которых обеспечивается максимальное затухание шума при распространении звука в каналах ДУ [16]. Резонансную частоту выбирают таким образом, чтобы добиться максимального снижения шума на частоте следования лопаток рабочего колеса [17].

Конструкции могут изготавливать с применением титановых или алюминиевых сплавов, нержавеющей стали [14] и полимерных материалов [18, 19]. Используются также конструкции с трубчатым наполнителем – например, на модификациях двигателя ПС-90 (рис. 3) [20].

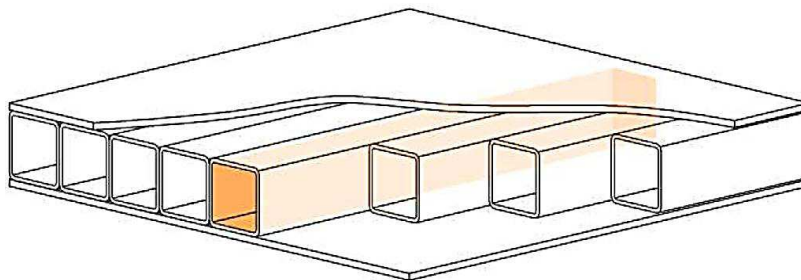


Рис. 3. Схематичное изображение панели с трубчатым наполнителем

Преимущества трубчатых конструкций следующие: возможность слива жидкости из ЗПК благодаря образованию сплошных каналов и повышению прочности клеевого соединения наполнителя с обшивками вследствие увеличения площади контакта. Недостатками трубчатых конструкций являются: меньшая акустическая эффективность, большая трудоемкость изготовления и дополнительные затраты на одноразовые вспомогательные материалы, необходимые для формования трубчатого наполнителя [20].

Недостатки описанных резонансных ЗПК следующие: небольшой диапазон эффективного шумопоглощения, сложность изменения акустических характеристик на поздних стадиях разработки ДУ, что обусловлено необходимостью сохранения прочностных и габаритных характеристик ЗПК, а также зависимость акустических характеристик от уровня звукового давления.

Ужесточение требований по шуму на местности привело к необходимости расширения частотного диапазона эффективного звукопоглощения ЗПК [15].

Исследования по повышению акустической эффективности ЗПК выполняются по пяти направлениям:

- увеличение количества слоев резонансных ЗПК;
- разработка и уточнение расчетных моделей как ЗПК, так и систем шумоглушения;
- разработка новых или модификация существующих наполнителей;
- поиск альтернативных вариантов или модификация перфорированных слоев;
- применение пористых материалов в качестве внутренних слоев ЗПК.

Рассмотрим данные направления подробнее.

Увеличение количества слоев ЗПК

Двухслойные резонансные ЗПК с сотовым и трубчатым наполнителем представлены на рис. 4 [18, 21].

Второй слой позволяет расширить частотный диапазон эффективного звукопоглощения, поскольку появляется большее число степеней свободы [22], а также второй резонансный пик. Схематичное изображение кривой зависимости звукопоглощения двухслойных ЗПК от частоты представлено на рис. 5.

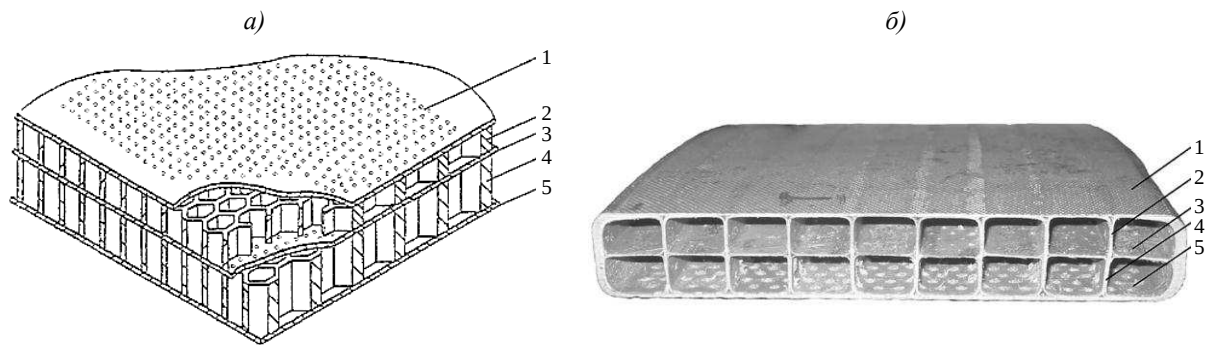


Рис. 4. Схематичное изображение двухслойной звукопоглощающей конструкции с сотовым (а: 1 – фронтальный перфорированный лист; 2 – первый слой сотового заполнителя; 3 – внутренний перфорированный лист; 4 – второй слой сотового заполнителя; 5 – неперфорированный лист) и трубчатым заполнителем (б: 1 – неперфорированный лист; 2 – первый слой трубчатого заполнителя; 3 – внутренний перфорированный лист; 4 – второй слой трубчатого заполнителя; 5 – фронтальный перфорированный лист)

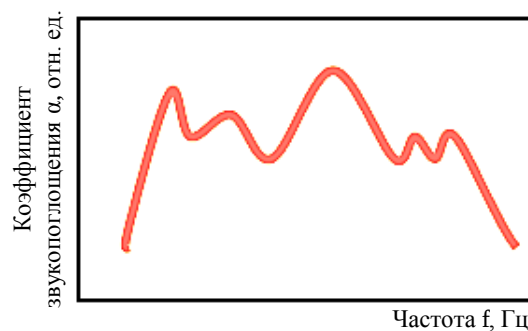


Рис. 5. Схематичное изображение кривой зависимости звукопоглощения двухслойных звукопоглощающих конструкций от частоты

Появление двухслойных ЗПК увеличило гибкость настройки системы шумоглушения, что повысило ее эффективность. При этом двухслойные ЗПК сохранили высокие прочностные и эксплуатационные свойства.

Недостатками таких конструкций являются увеличение массы и трудоемкости изготовления по сравнению с однослойными ЗПК.

Частотный диапазон шума, генерируемого современными ТРДД со сверхвысокой степенью двухконтурности, смещается в область низких частот, что вынуждает рассматривать в том числе и применение трехслойных резонансных ЗПК, которые позволяют расширить диапазон звукопоглощения [23, 24]. Недостатки трехслойных конструкций аналогичны двухслойным: большие масса и трудоемкость изготовления, что делает их использование затруднительным и затратным. Дальнейшее увеличение слоев ЗПК нецелесообразно, поскольку к рассмотренным недостаткам добавляется стеснение потока.

Исследования по разработке и уточнению расчетных моделей ЗПК и систем шумоглушения

Решение задачи снижения шума при его распространении в воздушных каналах двигательной установки основано на уравнении Блохинцева. Поскольку в двигателе стенками каналов являются ЗПК, их импеданс используется в качестве граничных

условий [7]. Решение задачи по определению импеданса стенок, обеспечивающих максимальное затухание шума при условии наличия воздушного потока, представлено в работе [25].

Далее проводят расчет геометрических параметров ЗПК, основываясь на которых возможно получить требуемые значения импеданса. Наличие в каналах двигательных установок нелинейных эффектов вынуждает при расчете импеданса ЗПК учитывать ряд физических факторов, которые могут привести к расхождению расчетных и фактических значений. Например, влияние могут оказывать: количество отверстий перфорации, приходящихся на одну ячейку заполнителя, и их расположение; уровень звукового давления и форма спектра шума, а также механизм поглощения звука в отверстиях перфорации [26–29].

Большое количество работ посвящено вопросу изучения особенностей проведения исследований акустических характеристик, в том числе при высоких уровнях звукового давления [30–33].

Полученные данные являются основой для разработки полуэмпирических моделей, которые повышают эффективность применения ЗПК [34].

Расчет акустических характеристик возможно выполнять с использованием специализированных программных продуктов, которые позволяют автоматизировать расчеты и проводить моделирование процессов, проходящих в том числе и в ЗПК [35–37].

Разработка новых или модификация существующих заполнителей

В работе [38] показано, что сотовый заполнитель с большим размером грани ячеек при его применении в ЗПК повышает коэффициент звукопоглощения (α) на частотах до 1000 Гц, в то время как перфорация ячеек сотового заполнителя увеличивает данный коэффициент на частотах до 2000 Гц. В патенте [39] для решения задачи перфорирования стенок ячеек предлагается использовать лазер, электронный пучок либо химическое травление.

В статье [40] представлено описание комбинированной ЗПК, состоящей из повторяющихся в перпендикулярных направлениях блоков, которые включают несколько резонаторов, настроенных на отличающиеся друг от друга частоты. Конструкция позволяет расширить диапазон эффективного звукопоглощения, снижая шум не только на частоте следования лопаток вентилятора, но и на частоте ее гармоники. К недостаткам конструкции можно отнести высокую трудоемкость изготовления, что обусловлено небольшими размерами резонаторов, которые соизмеримы с размерами ячеек сот и при этом требуют различной перфорации для каждого резонатора.

В работе [41] описана комбинированная облицовка с чередующимися секциями поглощающих и реактивных элементов. Реактивные элементы вызывают трансформацию низких частот акустического поля. В качестве такого элемента может выступать, например, решетчатый глушитель [42]. Применение комбинированной облицовки, по оценке авторов, повышает эффективность снижения шума на 2–3 дБ по сравнению с использованием только ЗПК.

Расширения частотного диапазона звукопоглощения можно добиться путем изменения высоты резонаторов, например, при использовании в ЗПК гофрированных структур, что приводит к расширению пика затухания, при этом снижая его максимум [10, 43–45].

В статье [46] описан ячеистый заполнитель, состоящий из гофрированных профилей, которые соединены между собой. Отмечается расширение частотного диапазона эффективного звукопоглощения, особенно в случае многослойного исполнения. Однако в работе [20] указывается, что точность вырезки пазов, выполняемых механической

обработкой, влияет на прочностные и акустические свойства, что снижает технологичность изготовления заполнителя и конструкций на его основе.

В работе [47] представлен заполнитель в виде трикотажного полотна с выдавленными ячейками в форме усеченных пирамид. Его преимуществом является возможность изготовления криволинейных конструкций благодаря пустотам между пирамидами. К недостаткам относится сложность подбора материала, из которого изготавливается заполнитель, с рабочей температурой $>90\text{ }^{\circ}\text{C}$, что ограничивает возможность его применения в авиационных двигателях.

Таким образом, альтернативные сотовым заполнители позволяют расширить частотный диапазон эффективного звукопоглощения без изменения количества и/или толщины слоев. Однако такая замена зачастую приводит к увеличению массы конструкции [44] и/или снижению ее прочностных характеристик [48] и нецелесообразна при их применении в составе ДУ ВС. При этом сохраняется высокая трудоемкость изготовления двух- и трехслойных конструкций вследствие необходимости перфорации каждого слоя.

Модификация перфорированных слоев

Поскольку перфорированные слои имеют высокие трудоемкость изготовления и массу, вопросу их модификации посвящено большое количество исследований. Например, авторы работы [49] предлагают использовать микропористые панели, изготавливаемые по технологии лазерного прожига алюминиевых или титановых пластин либо с помощью электролитического осаждения никелевых пластин. Конструкции с применением подобных пластин практически не зависят от уровня звукового давления. Недостатком является неоднородность акустических характеристик по поверхности панели.

В работе [50] рассматривается применение густой металлической сетки саржевого плетения с плотностью 970 г/м^2 . Отмечено, что акустические свойства зависят от формы и размеров отверстий, которые, в свою очередь, определяются способом плетения. Сетки из полимерных композиционных материалов имеют плотность $210\text{--}220\text{ г/м}^2$, в то время как масса перфорированных листов может достигать до 2100 г/м^2 [51]. Применение акустических сеток позволяет расширить до двух октав диапазон эффективного звукопоглощения, а также снизить зависимость звукопоглощающих свойств от уровня звукового давления, трудоемкость изготовления ЗПК и ее массу [52]. Недостатком акустических сеток является низкая стойкость к загрязнению, что снижает возможность их применения взамен фронтального перфорированного листа. Использование сеток вместо внутренних перфорированных слоев двух- и трехслойных ЗПК приводит к снижению предела прочности при сжатии.

В патенте [53] описана конструкция с расположенной между перфорированным листом и сотовым заполнителем акустической сеткой. Данное решение повышает акустические характеристики, но приводит к увеличению массы ЗПК.

Для сохранения прочностных показателей на уровне резонансных ЗПК акустические сетки или пористые материалы размещают внутри ячеек сотового заполнителя. Например, в работе [54] представлен сотовый заполнитель с размещенным внутри звукопоглощающим слоем, толщина которого достигает 50 % от толщины заполнителя. При этом по обе стороны звукопоглощающего слоя должны быть воздушные полости толщиной $>1,25\text{ %}$ от толщины звукопоглощающего слоя. Схематичное изображение описанного материала представлено на рис. 6.

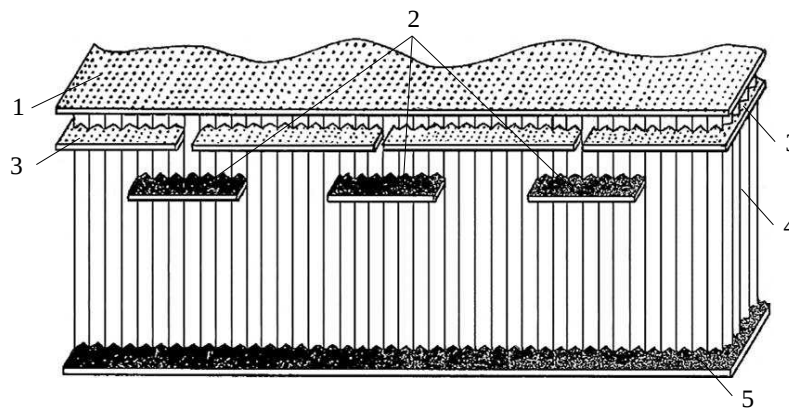


Рис. 6. Схематичное изображение ячеистого заполнителя с размещенными внутри акустической сеткой и пористым материалом: 1 – перфорированный лист; 2 – пористый материал; 3 – акустическая сетка; 4 – сотовый заполнитель; 5 – монолитный слой

Применение рассматриваемого заполнителя в ЗПК позволяет повысить акустические характеристики и снизить массу. При этом технологичность размещения звукопоглощающего слоя приобретает большое значение. В патенте [55] описан подобный материал, способ изготовления которого включает следующие операции:

- нарезка заготовок из воздухопроницаемого материала в количестве, совпадающем с количеством ячеек сотового заполнителя. Площадь поверхности заготовок должна быть больше площади поперечного сечения ячейки;
- расположение заготовки и ее вдавливание внутрь ячейки с помощью оснастки, поперечное сечение которой обеспечивает возможность качественного расположения заготовки на заданной высоте. При этом края заготовки загибаются, образуя фланцы, расположенные вдоль стенок ячеек, и удерживают заготовку внутри вследствие трения;
- пропитка фланцев клеевым составом в пропиточной ванне. Глубина окунания выбирается таким образом, чтобы исключить попадание клеевого состава на расположенную между стенками ячеек (параллельно поверхности сотового заполнителя) часть заготовки.

Для реализации данной технологии необходимы сотовый заполнитель с высокой точностью изготовления ячеек, а также автоматизация процесса изготовления, что обусловлено большим количеством ячеек на 1 м^2 поверхности заполнителя. Это приводит к увеличению стоимости его производства и, соответственно, отражается на конечной стоимости продукции.

В работе [56] указано, что акустические характеристики конструкций с применением подобных заполнителей зависят от воздухопроницаемости вставки (сопротивление потока воздуха), расстояния от вставки до фронтального слоя, толщины сотового заполнителя. Данный вариант позволяет проводить «настройку» акустических характеристик без изменения прочностных и габаритных показателей, облегчая доработку системы шумоглушения на поздних стадиях доводки двигательных установок. Отмечается возможность формования деталей сложной кривизны и стыковки панелей без швов. Такой материал используется в ДУ производства General Electric и Rolls-Royce и др. По заявлениям разработчика, применение материала позволяет повысить эффективность снижения шума и уменьшить массу ЗПК на 30 % [57].

Таким образом, при переходе от многослойных резонансных ЗПК к однослойным конструкциям с размещенной в каждой ячейке акустической сеткой эффективность ЗПК повысилась, а их масса снизилась. Однако такая характеристика, как долговечность, по отношению к однослойным конструкциям в статье подробно не рассматривается.

Применение пористых материалов в качестве внутренних слоев ЗПК

Пористые материалы, используемые в качестве звукопоглощающих, отличаются высоким коэффициентом звукопоглощения в широком диапазоне частот, но, как правило, имеют низкие эксплуатационные свойства [58]. При этом акустические характеристики ЗПК с применением пористых материалов практически не зависят от уровня звукового давления. Несмотря на имеющиеся недостатки, которые пытаются устранить различными способами, исследования возможности использования пористых материалов в ЗПК активно ведутся.

В работе [59] рассмотрен способ повышения коэффициента звукопоглощения на низких частотах без изменения толщины материала благодаря сквозной или несквозной перфорации с заданными диаметром отверстий и процентом перфорации. Аналогичного результата можно добиться путем расположения звукопоглощающего материала на некотором расстоянии от задней стенки конструкции. Поглощение будет максимальным в случае размещения материала на расстоянии, составляющем четверть длины волны [60].

Пористые материалы, разработанные для применения в ЗПК ДУ, можно разделить на две группы – с температурой эксплуатации до 500–700 °С и до 200–300 °С.

К первой группе относят, например, материал типа МР, состоящий из спрессованных проволоочных спиралей и имеющий пористую металлическую структуру. Материал обладает высокими показателями звукопоглощения в широком частотном диапазоне. К подобным материалам можно отнести материалы из тонких металлических волокон с температурами эксплуатации от 500 до 750 °С, разработанные во ФГУП «ВИАМ» [61–63].

В работе [64] исследуется материал на основе керамики, состоящий из пустотелых сфер с большим количеством отверстий на поверхности. Материал обладает высокими акустическими характеристиками в широком диапазоне частот. В статье [65] рассмотрен композиционный материал для горячего контура двигателя, состоящий из нитей на основе оксида алюминия и кварца. Материал обладает низкой плотностью, высокой пористостью и является перспективным для применения в ЗПК ДУ в случае решения проблем с влагопоглощением.

Ко второй группе можно отнести разработанные во ФГУП «ВИАМ» материалы марок ВТИ-7 и ВТИ-12. Материал ВТИ-7 состоит из нетканого полотна на основе полиоксидиазола, пропитанного кремнийорганическим связующим, с температурой эксплуатации от –60 до +200 °С [66]. Материал ВТИ-12 состоит из нетканого полотна на основе полиимидного волокна, пропитанного полиимидным связующим, с температурой эксплуатации от –60 до +300 °С. Достоинствами данных материалов можно считать высокие звукопоглощающие свойства в широком диапазоне частот. Так, ЗПК с применением материала ВТИ-7 имеет диапазон эффективного звукопоглощения от 1000 до 5000 Гц, а с использованием материала ВТИ-12 – от 800 до 5000 Гц; на отдельных частотах обеспечивается затухание, близкое к расчетному максимальному значению [67].

За рубежом проводились исследования звукопоглощающего материала «Кевлар» в составе воздухозаборника двигателя JT15D [68], показавшие широкий диапазон снижения шума.

Основное преимущество ЗПК с применением пористых материалов, независимо от температуры эксплуатации, – широкий диапазон эффективного звукопоглощения, а недостатками являются необходимость решения вопроса снижения прочности, по сравнению с резонансными ЗПК, а также низкая стойкость к воздействию агрессивных жидкостей и загрязняющих веществ в процессе эксплуатации, что приводит к значительному увеличению массы конструкции и резкому снижению акустической эффективности.

Уменьшить влияние таких негативных факторов удалось при разработке во ФГУП «ВИАМ» звукопоглощающего материала-конструкции марки ВЗМК-1, который состоит из промышленно производимого сотового заполнителя с расположенной внутри каждой ячейки пористой вставкой и открыто-пористого пенопласта, пропитанного гидрофобизирующим составом [69]. Гидрофобизирующий состав выбран таким образом, чтобы обеспечить достаточную для закрепления пористой вставки адгезию, но при этом улучшить акустические характеристики конструкции и значительно повысить стойкость материала к воздействию эксплуатационных факторов.

Структура звукопоглощающего материала-конструкции марки ВЗМК-1 представлена на рис. 7.

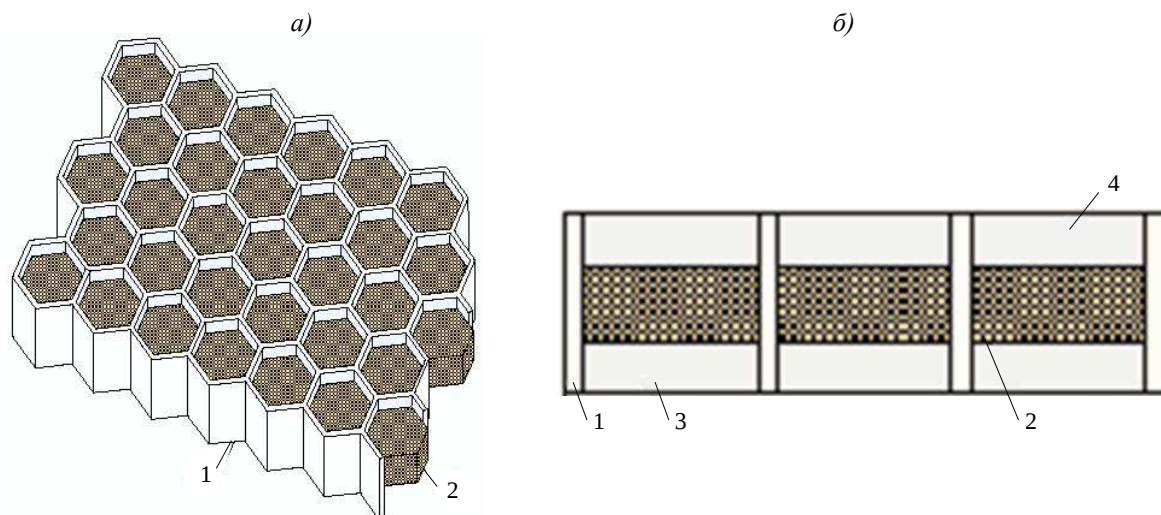


Рис. 7. Структура звукопоглощающего материала-конструкции марки ВЗМК-1 (*а* – изометрическая проекция, *б* – вид сбоку): 1 – сотовый заполнитель; 2 – пористая вставка; 3 и 4 – воздушные полости

Полученный материал позволяет снизить массу ЗПК с применением в составе ВЗМК-1 и повысить ее акустическую эффективность по сравнению с ЗПК резонансного типа. Следует также отметить, что ЗПК с материалом марки ВЗМК-1 позволяет изменять акустические характеристики путем изменения параметров и расположения пористой вставки, что облегчает процесс доводки системы шумоглушения на поздних стадиях разработки ДУ [70].

Заключения

Существующие в настоящее время варианты развития ЗПК направлены на повышение их акустической эффективности. При этом ряд решений приводит либо к снижению прочностных и эксплуатационных характеристик конструкции, либо к увеличению ее массы и является нецелесообразным при разработке ЗПК в составе ДУ. В данном случае важно провести оценку и прогнозирование эксплуатационных свойств новых материалов [71–73].

Таким образом, при разработке материалов для ЗПК, как и самих конструкций, необходимо учитывать комплекс свойств таких материалов, а также технологические процессы их изготовления.

Наиболее перспективным направлением можно считать замену внутренних перфорированных слоев на акустические сетки либо пористые материалы в случае достижения высоких эксплуатационных характеристик.

Библиографический список

1. Копьев В.Ф. Проблемы авиационной акустики, критичные при создании перспективных ВС с улучшенными экологическими характеристиками // Тез. докладов III открытой Всерос. конф. по аэроакустике. М.: ЦАГИ, 2013. С. 5–8.
2. Величко С.А., Остриков Н.Н., Копьев В.Ф. Опыт представления самолета ТУ-204 в международную базу данных ANP ICAO // Тез. докладов III открытой Всерос. конф. по аэроакустике. М.: ЦАГИ, 2013. С. 235–237.
3. Дмитриев В.Г., Мунин А.Г., Самохин В.Ф. Программа снижения шума отечественных самолетов // Полет (авиация, ракетная техника и космонавтика). 2003. № 3. С. 7–11.
4. Astley J. Propulsion System Noise: Turbomachinery, Encyclopedia of Aerospace Engineering. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
5. Самохин В.Ф. Шум ГТД. Введение в авиационную акустику. М.: Изд-во МАИ, 2007. С. 152.
6. Остриков Н.Н., Денисов С.Л., Соболев А.Ф. и др. Особенности экранирования шума для самолетов интегральной компоновки // Сб. XXVI науч.-техн. конф. по аэродинамике. М.: ЦАГИ, 2015. С. 176–177.
7. Мунин А.Г., Ефимцов Б.М., Кудисова Л.Я. Авиационная акустика: в 2 ч. М.: Машиностроение, 1986. Ч. 1. 243 с.
8. Голубкова Т.А. Перспективные направления совершенствования материалов и технологий для двигателя и планера нового поколения авиационной техники: обзор зарубежной информации. М.: ВИАМ, 2002. 22 с.
9. Гофин М.Я., Иванов А.А. Механика сотовых конструкций. М.: Мир, 2010. Т. 1: Проектирование и разработка сотовых конструкций. Экспериментальные исследования. 496 с.
10. Богданов С.А. Расчет импеданса звукопоглощающей конструкции с заполнителем в виде складчатой структуры // Известия Самарского научного центра РАН. 2006. Т. 8. № 4. С. 1100–1105.
11. Захаров А.Г., Аношкин А.Н., Паньков А.А., Писарев П.В. Акустические резонансные характеристики двух- и трехслойных сотовых звукопоглощающих панелей // Вестник ПНИПУ. Сер.: Аэрокосмическая техника. 2016. № 46. С. 144–159.
12. Руденко О.В., Хирных К.Л. Модель резонатора Гельмгольца для поглощения интенсивного звука // Акустический журнал. 1990. Т. 36. № 3. С. 527–534.
13. Заикин А.А., Руденко О.В. Нелинейная модель резонатора Гельмгольца с подвижной стенкой // Акустический журнал. 1996. Т. 42. № 3. С. 378–382.
14. Каблов Е.Н., Гунаев Г.М. Новые материалы для повышения экологичности силовых установок // Наука и производство. 2003. № 2. С. 28–29.
15. Соболев А.Ф., Остриков Н.Н. Проблемы создания ЗПК повышенной эффективности для авиадвигателей перспективных самолетов // Тез. докладов IV открытой Всерос. конф. по аэроакустике. М.: ЦАГИ, 2015. С. 60–63.
16. Копьев В.Ф., Остриков Н.Н., Яковец М.А., Ипатов М.С. Проблемы создания эффективных ЗПК для перспективных ТРДД с высокой степенью двухконтурности // Материалы II Всерос. науч.-техн. конф. «Функциональные материалы для снижения авиационного шума в салоне и на местности». М.: ВИАМ, 2017. С. 4.
17. Кузнецов В.М. Проблемы снижения шума пассажирских самолетов (обзор) // Акустический журнал. 2003. Т. 49. № 3. С. 293–317.
18. Ромашин А.Г., Шуль Г.С. Неметаллические композиции для звукопоглощающих конструкций // Наука и производство. 2003. № 2. С. 32–33.
19. Гусев С.А., Костюченко В.Н., Мийченко И.П. Имидостеклосотопласты для теплонагруженных звукопоглощающих конструкций // Известия Самарского научного центра РАН. 2010. Т. 12. № 1 (2). С. 330–334.
20. Дударев А.С. Анализ технологичности конструкций заполнителя звукопоглощающих панелей авиационных двигателей // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2013. № 3 (72). С. 68–73.
21. Ефимик В.А., Чекалкин А.А. Анализ собственных колебаний звукопоглощающей перфорированной стеклопластиковой и углепластиковой панели с системой ячеек трубчатого типа // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17. № 2. С. 853–857.

22. Соболев А.Ф. Повышение эффективности снижения шума в канале с потоком при наличии звукопоглощающих облицовок // Акустический журнал. 1999. Т. 45. № 3. С. 404–413.
23. Бакланов В.С. Ожидаемые спектры шума и вибрации самолетов с двигателями нового поколения // Материалы II Всерос. науч.-техн. конф. «Функциональные материалы для снижения авиационного шума в салоне и на местности». М.: ВИАМ, 2017. С. 3.
24. Городкова Н.А., Чурсин В.А., Берсенев Ю.В. Аналитическое определение резонансных частот многослойных звукопоглощающих конструкций // Сб. докладов III Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Защита населения от повышенного шумового воздействия». СПб.: ИННОВА, 2011. С. 353–362.
25. Мунин А.Г., Кузнецов В.М., Леонтьев Е.А. Аэродинамические источники шума. М.: Машиностроение, 1981. 248 с.
26. Бакланов В.С., Постнов С.С., Постнова Е.А. Расчет резонансных звукопоглощающих конструкций для современных авиационных двигателей // Математическое моделирование. 2007. Т. 19. № 8. С. 22–30.
27. Остриков Н.Н., Ипатов М.С., Лаврухина М.П. и др. Исследование нелинейных свойств сотовых ЗПК при высоких уровнях звукового давления // Тез. докладов V открытой Всерос. конф. по аэроакустике. М.: ЦАГИ, 2017. С. 118.
28. Ипатов М.С., Остроумов М.Н., Соболев А.Ф. Влияние спектра высокоинтенсивного источника звука на звукопоглощающие свойства облицовок резонансного типа // Акустический журнал. 2012. Т. 58. № 4. С. 465–472.
29. Wendoloski J.C. Sound absorption by an orifice plate in flow duct // Journal of the Acoustical Society of America. 1998. Vol. 104. No. 1. P. 122–132.
30. Иголкин А.А., Родионов Л.В., Шахматов Е.В., Кох А.И. Звукопоглощение. Методы измерений: электрон. учеб. пособие. Самара: СГАУ, 2010. С. 59. URL: <https://studylib.ru> (дата обращения: 17.05.2021).
31. Никитин С.А., Осипов А.А. Особенности проведения испытаний звукоизоляционных и звукопоглощающих материалов // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. № 1. С. 115–117.
32. Писаревский Н.П., Голубкова Л.В. Экспериментальная установка для измерения характеристик звукопоглощающих конструкций интерференционным методом при высоких уровнях звукового давления // Труды ЦАГИ. 1976. Вып. 1806. С. 54–73.
33. Остриков Н.Н., Яковец М.А., Пальчиковский В.В. Проблемы извлечения импеданса на установках типа «интерферометр с потоком» // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации. 2017. Т. 1. С. 176–181.
34. Соболев А.Ф. Полуэмпирическая теория однослойных сотовых звукопоглощающих конструкций с лицевой перфорированной панелью // Акустический журнал. 2007. Т. 53. № 6. С. 861–872.
35. Мякотникова А.С., Синер А.А. Численное исследование акустических свойств звукопоглощающих конструкций // Ученые записки ЦАГИ. 2007. Т. XLIII. № 4. С. 95–106.
36. Дмитриев В.Г., Самохин В.Ф. Комплекс алгоритмов и программ для расчета шума самолетов на местности // Ученые записки ЦАГИ. 2014. Т. XLV. № 2. С. 136–152.
37. Копьев В.Ф., Чернышев С.Л. Развитие методов вычислительной аэроакустики в ЦАГИ // Тр. VI Междунар. конф. «Параллельные вычисления и задачи управления РАСО 2012»: в 3 т. М.: ЦАГИ, 2012. Т. 2. С. 254–265.
38. Постнов В.И., Вякин В.Н., Вешкин Е.А. Исследования и оптимизация выбора звукопоглощающих конструкций // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2011. № 3 (27). С. 55–64.
39. Extended reaction acoustic liner for jet engines and the like: пат. US 5923003A; filed 02.12.97; publ. 13.07.99.
40. Соболев А.Ф., Соловьева Н.М., Филиппова Р.Д. Расширение частотной полосы звукопоглощения облицовок силовых установок самолетов // Акустический журнал. 1995. Т. 41. № 1. С. 146–152.

41. Халецкий Ю.Д. Эффективность комбинированных глушителей шума авиационных двигателей // Акустический журнал. 2012. Т. 58. № 4. С. 556–562.
42. Глушитель шума: пат. 2396441 Рос. Федерация. № 2008136469/06; заявл. 11.09.08; опубл. 10.08.10.
43. Теплозвукоизоляционная многослойная панель: пат. 52877 Рос. Федерация. № 2005134541/22; заявл. 07.11.05; опубл. 27.04.06.
44. Молод М.В., Максименков В.И., Федосеев В.И. Особенности звукопоглощающих гофровых конструкций для горячей части двигателя (ТРД) // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2017. Т. 13. № 3. С. 98–101.
45. Халиулин В.И., Константинов Д.Ю., Двоеглазов И.В., Батраков В.В. Опыт создания легких заполнителей со складчатой структурой для звукопоглощающих конструкций // Материалы II Всерос. науч.-техн. конф. «Функциональные материалы для снижения авиационного шума в салоне и на местности». М.: ВИАМ, 2017. С. 5.
46. Аношкин А.Н., Захаров А.Г., Городкова Н.А., Чурсин В.А. Расчетно-экспериментальные исследования резонансных многослойных звукопоглощающих конструкций // Вестник ПНИПУ. Сер.: Механика. 2015. № 1. С. 5–20.
47. Захаров А.Г., Аношкин А.Н., Копьев В.Ф. Исследование новых видов заполнителей из полимерных композиционных материалов для многослойных звукопоглощающих конструкций // Вестник ПНИПУ. Сер.: Аэрокосмическая техника. 2017. № 51. С. 95–103.
48. Аношкин А.Н., Захаров А.Г., Шустова Е.Н. Ячеистые наполнители звукопоглощающего контура авиационного двигателя // Научно-технический вестник Поволжья. 2011. № 3. С. 25–29.
49. Yu J., Kwan H.W., Chiou S. Microperforate plate acoustic property evaluation // 5th AIAA/CEAS Aeroacoustics Conference. AIAA-99-180. 1999. P. 547–557.
50. Соболев А.Ф. Звукопоглощающие конструкции с расширенной полосой затухания для каналов авиационных двигателей // Акустический журнал. 2000. Т. 46. № 4. С. 536–544.
51. Шульдешова П.М., Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Шульдешов Е.М. Арамидные органо-пластики для звукопоглощающих конструкций // Вопросы материаловедения. 2016. № 4 (88). С. 42–49.
52. Железина Г.Ф., Бейдер Э.Я., Раскутин А.Е., Мигунов В.П., Столянков Ю.В. Материалы для звукопоглощающих конструкций // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 4. С. 12–16.
53. Method of fabricating an acoustic liner: pat. US 6176964B1; filed 20.10.97; publ. 23.06.01.
54. High efficiency broadband acoustic resonator and absorption panel: pat. US 4421201A; filed 29.09.81; publ. 20.12.83.
55. Acoustic septum cap honeycomb: pat. US 8066098B2; filed 06.12.10; опубл. 29.11.11.
56. Syed A.A., Ichihashi F., Smith C.R., Ayle E. Development of the Acousti-Cap technology for double-layer acoustic liners in aircraft engine nacelles // SAE Technical Paper. 2007. URL: <https://docs.cntd.ru/document/440208> (дата обращения: 20.05.2021).
57. HexWeb® Acousti-Cap® Sound Attenuating Honeycomb. Noise-reducing honeycomb for aircraft engines // Hexcel (США): офиц. сайт. URL: www.hexcel.com/Products/Honeycomb/HexWeb-Acousti-Cap (дата обращения: 14.12.2020).
58. Почкин Я.С., Халецкий Ю.Д. Исследование акустической эффективности моделей глушителей шума вентиляторов ТРДД с использованием пористого материала // Тез. докладов IV открытой Всерос. конф. по аэроакустике. М.: ЦАГИ, 2015. С. 135–317.
59. Соболев А.Ф., Ушаков В.Г., Филиппова Р.Д. Звукопоглощающие конструкции гомогенного типа для каналов авиационных двигателей // Акустический журнал. 2009. Т. 55. № 6. С. 749–759.
60. Ибрафилов И.Х., Шафигуллин Л.Н. Звукопоглощающие материалы легкой промышленности, применяемые в машиностроении // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 1. С. 81–83.
61. Способ изготовления деталей из нетканого материала МР на проволоочной основе и станок для его изготовления: пат. 2195381 Рос. Федерация. № 2001107370/12; заявл. 19.03.01; опубл. 27.12.02.
62. Иголкин А.А., Изжеуров Е.А., Хунюань Ц., Гоучи У. Исследование акустических характеристик материала МР // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королева. 2006. № 2-2 (10). С. 165–169.

63. Фарафонов Д.П., Мигунов В.П., Деговец М.Л., Алешина Р.Ш. Пористоволокнистый металлический материал для звукопоглощающих конструкций авиационных ГТД // Труды ВИАМ. 2016. № 4 (40). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-1-1.
64. Ahuja K.K., Gaeta R.J. A new wide-band acoustic liner with high temperature capability // 3rd AIAA/CEAS Aeroacoustics Conference. AIAA-97-1701-CP. 1997. P. 847–864.
65. Yu J., Kwan H.W., Yasukawa R.D. Use of HTP ceramic foam for aeroacoustic application // 3rd AIAA/CEAS Aeroacoustics Conference. AIAA-97-1705-CP. 1997. P. 887–897.
66. Звукопоглощающий материал марки ВТИ-7 // Электронный каталог ФГУП «ВИАМ». URL: https://catalog.viam.ru/catalog/vti_7/zvukopogloshchayushchiy-material-marki-vti-7 (дата обращения: 19.12.2020).
67. Платонов М.М., Железина Г.Ф., Нестерова Т.А. Пористоволокнистые полимерные материалы для изготовления широкодиапазонных ЗПК и исследование их акустических свойств // Труды ВИАМ. 2014. № 6. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-9-9.
68. Lester H.C., Presser J.S., Parott T.L. Design and flight test of Kevlar acoustic liner // Journal of Aircraft. 1984. Vol. 7. No. 21. P. 491–497.
69. Клемпнер Д., Сандиджаревич В. Полимерные пены и технологии вспенивания: пер. с англ. / под ред. А.М. Чеботаря. СПб.: Профессия, 2009. 600 с.
70. Каблов Е.Н., Шульдешов Е.М., Петрова А.П., Лаптева М.А., Сорокин А.Е. Зависимость комплекса свойств звукопоглощающего материала типа ВЗМК от концентрации гидрофобизирующего состава на основе кремнийорганического герметика // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 2 (59). С. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.
71. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
72. Шульдешова П.М., Железина Г.Ф. Влияние атмосферных условий и запыленности среды на свойства конструкционных органопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 1. С. 64–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-64-68.
73. 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.

УДК 678.8

А.Г. Загора¹, А.И. Ткачук¹, И.В. Терехов¹, Р.Р. Мухаметов¹**МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ
ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-73-85

Данная работа посвящена одной из актуальных проблем современного материаловедения неметаллов – химической модификации активными разбавителями и бисмалеимидами термореактивных систем на основе эпоксидных олигомеров: полимерных связующих для армированных пластиков, клеев, компаундов, герметиков, защитных лакокрасочных покрытий. На основе анализа отечественной и зарубежной научной литературы, а также патентов на изобретения сделан вывод о перспективности дальнейших исследований в данном направлении. Применение описанных видов модификаторов позволяет повышать химическую стойкость, трещиностойкость, прочность, ударную вязкость, теплостойкость и другие характеристики полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе эпоксидной полимерной матрицы.

Ключевые слова: ПКМ, эпоксидный олигомер, модификация, активные разбавители, бисмалеимиды.

A.G. Zagora¹, A.I. Tkachuk¹, I.V. Terekhov¹, R.R. Mukhametov¹**METHODS OF CHEMICAL MODIFICATION
OF EPOXY OLIGOMERS (review)**

This paper is devoted to one of the most pressing problems of modern non – metallic materials science-chemical modification of thermosetting systems based on epoxy oligomers with active diluents and bismaleimides: polymer binders for reinforced plastics, adhesives, compounds, sealants, and protective paint coatings. Based on the analysis of domestic and foreign scientific literature, as well as patents for inventions, a conclusion was made about the prospects for further research in this direction. The use of these types of modifiers can increase the chemical resistance, crack resistance, strength, impact strength, heat resistance and other valuable properties of polymer composite materials (PCM) based on an epoxy polymer matrix.

Keywords: PCM, epoxy oligomer, modification, reactive diluents, bismaleimides.

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

Важнейшим результатом развития материаловедения в XXI в. являются полимерные композиционные материалы (ПКМ) [1–4]. Без них невозможно создание высокопрочных композитных конструкций, используемых в строительстве, промышленности, сельском хозяйстве. Одним из наиболее применяемых типов ПКМ для получения конструкционных полимерных материалов являются эпоксидные смолы [5–8]. Термореактивные системы на основе эпоксидных олигомеров обладают рядом ценных свойств: высокой адгезией к различным наполнителям, низкой усадкой при отверждении, химической стойкостью после отверждения и другими. Однако при всех своих преимуществах большинство отвержденных эпоксидных смол представляют собой достаточно хрупкие материалы, имеющие низкие деформационные показатели и ударостойкость. Причем чем больше частота узлов полимерной сетки и жесткость цепей между узлами,

тем ниже, как правило, их устойчивость к образованию и росту трещин. Поэтому актуальной проблемой является модификация композиций на основе эпоксидных олигомеров [9–11].

Для улучшения технологических и эксплуатационных характеристик полимерных материалов: увеличения времени гелеобразования, регулирования реологических характеристик, улучшения упруго-прочностных свойств и стойкости к агрессивным факторам окружающей среды (в частности, тепло-, био- и химической стойкости), повышения диэлектрических свойств, снижения горючести, а также совершенствования экономических и экологических показателей (сокращения расхода химических компонентов; снижения их стоимости; разработки полимерных связующих, не содержащих легколетучих растворителей и токсичных веществ; утилизации отходов производств) проводится модификация связующих на основе реактопластов. Модификация заключается в целенаправленном регулировании структуры и связанных с нею свойств полимера на различных уровнях технологического процесса и должна основываться на знаниях о предполагаемых дефектах в образующейся полимерной матрице и/или на границе раздела фаз «полимер/наполнитель» для компенсации влияния структурных неоднородностей на характеристики ПКМ.

Существуют три основных пути модификации: химическая, физико-химическая и физическая. На практике используются комбинированные методы.

Физическая модификация эпоксидных олигомеров и связующих происходит при их предварительной виброакустической обработке.

Физико-химическая модификация достигается путем введения в состав эпоксидной системы инертных разбавителей или пластификаторов, термопластичных полимеров, жидких каучуков [12], углеродных или неорганических наполнителей, поверхностно-активных веществ (ПАВ) [13], стабилизаторов и легирующих добавок.

Химическая модификация заключается в варьировании химического строения образующейся эпоксидной сетки за счет использования различных классов эпоксидных смол и отвердителей, а также введения в систему реакционноспособных олигомеров (например, изоцианатов, активных разбавителей и т. д.), способных к образованию химических связей с полимерной матрицей. Химическая модификация чаще всего реализуется при непосредственном участии модифицирующих агентов в реакции отверждения либо при использовании веществ, которые взаимодействуют с эпоксидной матрицей на стадии совмещения компонентов.

Наиболее значимой разновидностью улучшения свойств эпоксиполимеров является химическая модификация [14–17]. Цель данного обзора – рассмотрение современных тенденций по вопросу модификации эпоксидных олигомеров активными разбавителями (для улучшения упругопрочностных свойств) и бисмалеимидами (для повышения тепло- и термостойкости).

Данное исследование выполнено в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2].

Модификация эпоксидных композиций активными разбавителями

Следует отметить, что в отечественной промышленности для получения химически модифицированных эпоксидных композиций в качестве основы полимерной матрицы используют преимущественно четыре марки смол:

- ЭД-20 – бифункциональная (диановая) или ее близкие, взаимозаменяемые аналоги (ЭД-24, ЭД-22, ЭД-16, КДА); создаваемые на их основе композиции занимают лидирующее место среди других смол;
- ЭТФ – трифункциональная;

- ЭХД – тетрафункциональная;
- УП-643 – эпоксиноволачная.

Применение перечисленных олигомеров в качестве основных позволяет формировать теплостойкие и прочные полимерные матрицы.

Одним из направлений химической модификации эпоксидных смол является введение активных разбавителей [18–25], к которым предъявляются следующие требования:

- не должны выделяться в виде отдельной фазы (в результате кристаллизации, выпотевания, расслоения) в конечной композиции при хранении;
- не должны взаимодействовать с основной эпоксидной смолой при нормальных условиях хранения;
- должны отверждаться при скорости реакции, близкой к скорости отверждения базовых эпоксидных смол;
- не должны значительно снижать температуру стеклования отвержденной полимерной матрицы;
- их использование не должно приводить к удорожанию эпоксидной композиции.

Добавление активных разбавителей в связующие, клеи, краски, покрытия, компаунды, герметики снижает их вязкость, повышает эластичность, технологичность при пропитке волокнистых и дисперсных наполнителей для ПКМ, огнестойкость, гидрофобные и другие значимые свойства основного эпоксидного олигомера. Количество добавляемого активного разбавителя составляет от 5 до 25 % (по массе) от количества базовых эпоксидных смол.

Эпоксидные активные разбавители можно разделить на следующие основные типы: монофункциональные, бифункциональные, трифункциональные и полифункциональные. Это общие типы алифатических, ароматических и циклоалифатических эфиров. Монофункциональные разбавители являются основным типом с долей основного производства >50 % от общемирового рынка активных разбавителей, их главными потребителями являются предприятия лакокрасочной отрасли. Предлагаемые монофункциональные разбавители обладают следующими свойствами: хорошей адгезией, водостойкостью, хорошей смачиваемостью, высокими гибкостью и ударной вязкостью, низкими усадкой и поверхностным натяжением.

Ранее основным сдерживающим фактором для роста применения эпоксидных активных разбавителей было традиционное использование растворителей в промышленности – как при изготовлении лакокрасочной продукции, так и растворных связующих, однако увеличение государственного регулирования во всем мире в сфере охраны окружающей среды и здоровья, связанной с защитой от выделяющихся паров растворителей, что в итоге способствует неуклонному росту производства эпоксидных активных разбавителей.

В 2018 г. объем мирового рынка активных разбавителей из эпоксидных олигомеров составил, по различным данным, от 800 до 900 млн долл. США*. Регион-лидеры по промышленному производству данных продуктов расположились в следующем порядке: азиатско-тихоокеанский регион, Северная Америка, Европа. В ближайшее время среднегодовой темп роста глобального рынка активных разбавителей прогнозируется на уровне 6 %. Среди различных областей применения данных реагентов лидирует производство лакокрасочных покрытий, далее следует изготовление ПКМ; третья по значимости сфера применения – производство клеев и герметиков.

* По данным www.orianresearch.com, www.marketsandmarkets.com.

Наиболее важными отраслями для конечного потребления активных разбавителей являются строительство, автомобилестроение, электротехника и электроника, ветроэнергетика.

В настоящее время зарубежными компаниями, работающими в сфере применения эпоксидных активных разбавителей, являются: Arkema, Huntsman Corporation, Hexion, Aditya Birla Chemicals, Dow Chemical Company, King Industries Inc., SACHEM Inc., EMS-CHEMIE HOLDING AG, Air Products and Chemicals Inc., Arnette Polymers, LLC, Cardolite, GABRIEL Chem, Evonik, Brentagg и Sakamoto Yakuhin Kogyo.

В качестве активных разбавителей применяют различные вещества, например:

- моно- и диглицидиловые эфиры алкилфенолов и алифатических спиртов;
- глицериновые эфиры фенола, фурфурилового, бутилового и бензилового спиртов.

Молекулы активных разбавителей, содержащие одну эпоксидную группу, уменьшают частоту сшивки за счет прекращения роста пространственной полимерной сетки.

Одним из типов активных разбавителей эпоксидных олигомеров являются алифатические эпоксидные смолы (АЭС). Отечественные марки данных продуктов следующие: ДЭГ-1, ТЭГ-1, МЭГ-2, ЭЭТ-1, ТЭГ-17, ДЭГ-19. Однако в настоящее время промышленно производится только продукт ДЭГ-1. Молекулы перечисленных АЭС содержат от 3 до 9 % гидроксильных групп и легко совмещаются с используемыми в качестве основного олигомера эпоксидиановыми смолами, которые также содержат гидроксильные группы. Наличие данных заместителей обуславливает повышенную реакционную способность АЭС, поскольку гидроксильные группы катализируют реакцию сшивания аминными отвердителями. Такие группы также являются причиной увеличения влагопоглощения отвержденного эпоксиполимера при начальной концентрации амина >25 % (по массе). В случае использования ангидридных отвердителей сорбция воды оказывается меньше, поскольку при этом образуются эфирные группы.

Существуют также активные разбавители эпоксидных олигомеров олигоэфирного типа. Молекулы данных веществ, как и молекулы АЭС, содержат простые эфирные функциональные группы. Однако молекулы олигоэфирэпоксидных разбавителей не содержат гидроксильных групп. Данные модификаторы получают из олигооксипропиленполиолов. Их молекулы содержат по две или три глицидиловые группы, а степень поликонденсации не превышает 11.

В Советском Союзе промышленное производство эпоксидных реакционноспособных разбавителей было массовым. Ассортимент выпускаемой продукции непрерывно расширялся. Производство активных разбавителей было развернуто в различных городах СССР – например, в г. Донецке Украинской ССР, в Научно-исследовательском институте пластических масс, в котором выпускали продукты следующих марок: ЭФГ, УП-616, УП-624, УП-649, Э-181, УП-655, УП-657, УП-658, УП-659 и УП-660 (аббревиатура УП означает «Украинские полимеры»).

В настоящее время масштабы изготовления реакционноспособных разбавителей заметно снизились. Однако промышленным производством активных разбавителей эпоксидных олигомеров занимается ряд российских предприятий, таких как ЗАО «ХИМЭКС Лимитед» (г. Санкт-Петербург), ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова» (г. Дзержинск Нижегородской области), ООО Предприятие «ДОРОС» (г. Ярославль), ОАО «НИИХИМПОЛИМЕР» (г. Тамбов), ООО «Суперпласт» (г. Москва) и некоторые другие. Наибольшими производственными мощностями и наиболее широким ассортиментом химических модификаторов данного класса обладает ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева», зарегистрировавшее в 2001 г. товарный знак для обозначения активных разбавителей собственного производства – «Лапроксид» [26, 27]. В табл. 1 приведены свойства ряда лапроксидов.

Таблица 1

**Характеристики наиболее применяемых отечественных
активных разбавителей марки «Лапроксид»**

Марка лапроксида	Функциональность	Динамическая вязкость при температуре 25 °С, Па·с	Массовая доля эпоксидных групп, %
603	3	0,08–0,15	16,5–19,5
702	2	0,07–0,12	7,5–10,5
703	3	0,09–0,16	13,5–16,5
БД	2	0,01–0,03	28,0–33,0
ДЭГ-1	2	До 0,07	От 24,0
ТМП	3	0,15–0,25	27,0–31,0
Э-181	2	До 0,08	От 25,0
НЕО	2	0,015–0,035	26,0–30,0

В процессе смешения компонентов термореактивных эпоксидных систем молекулы олигомерных активных разбавителей встраиваются между цепными молекулами основной эпоксидной смолы, создавая тем самым пластифицирующий эффект. При этом происходит как увеличение расстояния между макромолекулами, так и снижение взаимодействия полярных групп, что приводит к повышению сегментальной подвижности цепных молекул. В процессе отверждения эпоксидные и гидроксильные группы главной смолы и активного разбавителя реагируют с различными функциональными группами отвердителей. В результате образуется единая пространственно-сшитая сетка ковалентных химических связей. В случае применения АЭС в качестве активного разбавителя данная структура подобна структуре привитых сополимеров.

Для таких модифицированных отвержденных систем характерен тип пластической деформации перед фронтом наступающей ударной или усталостной трещины, в отличие от хрупкого – для немодифицированной композиции [28]. Это также можно объяснить присутствием в разбавителях гибких фрагментов, которые на стадии отверждения, встраиваясь в эпоксидную сетку, обеспечивают формирование на молекулярном уровне менее дефектной структуры и способствуют снижению остаточных напряжений. Поэтому при механическом воздействии в связи с наличием таких эластичных фрагментов происходит поглощение энергии разрушения, что приводит к более быстрому и полному протеканию релаксационных процессов. Благодаря повышению эластичности эпоксиполимеров, активные разбавители называют «флексбилизаторами».

Кроме того, данные модификаторы не просто снижают вязкость, но и увеличивают площадь границы раздела фаз «связующее/наполнитель»; ускоряют и интенсифицируют процесс проникновения композиции в дефекты твердой поверхности, поры и межволоконное пространство за счет действия капиллярных сил, силы тяжести, атмосферного давления и сил поверхностного натяжения. Благодаря таким воздействиям становится возможным введение в связующее большего количества наполнителя, что способствует возникновению более прочного адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз «полимерная матрица/наполнитель».

Однако следует отметить, что введение активных разбавителей, содержащих в своей структуре гибкие фрагменты, приводит к некоторому ухудшению эксплуатационных характеристик конечного изделия – в первую очередь теплостойкости, механической прочности, электрических свойств и химической стойкости. Понижение температуры стеклования при введении модификатора связано с увеличением подвижности сетки, так как даже при одной и той же плотности ее упаковки фактический свободный объем, необходимый для проявления подвижности, определяется характером движений сегментов и их размером, который снижается с увеличением гибкости макроцепей.

Одним из широко применяемых активных разбавителей является бутилглицидиловый эфир. В табл. 2 приведены характеристики данного модификатора, изготовленного разными компаниями.

Таблица 2

**Основные свойства одного из активных разбавителей –
бутилглицидилового эфира, представленного различными производителями**

Свойства	Значения свойств разбавителя, произведенного компаниями		
	Henan Tianfu Chemical Co., Ltd (Китай)	Tokyo Chemical Industry, TCI (Япония)	Millipore Sigma, Merck kGaA (Германия)
Степень чистоты, %	96	98	95
Температура кипения, °C	168	167	167
Температура вспышки, °C	57	59	58
Плотность, г/см ³	0,92	0,92	0,91
Показатель преломления	1,42	1,42	1,418

Анализ современной научно-технической литературы показал, что многие зарубежные компании и научные коллективы занимаются изучением влияния активных разбавителей на свойства эпоксидных систем [29–35]. Например, в работе [36], приведен процесс изготовления стеклопластиковых труб на эпоксидной матрице. В качестве отверждающего агента в данном исследовании использовали метилтетрагидрофталевый ангидрид. В состав полимерной композиции также были включены инициатор (бензилтриэтиламмоний хлорид) и активный разбавитель (диглицидиловый эфир бутандиола). Добавление последнего позволило гомогенизировать смесь при температуре 30 °C и эффективно снизить вязкость связующего, что улучшило пропитку волокнистого наполнителя. Благодаря введению активного разбавителя удалось также повысить содержание инициатора в системе до 5,5 % (по массе), что позволило сократить продолжительность отверждения. Добавление 10 % (по массе) диглицидилового эфира бутандиола привело к незначительному снижению температуры стеклования – со 126 до 119 °C. В результате получены трубы высокого качества.

В исследовании [37] приведены результаты разработки эпоксидных связующих для переработки волокнистых ПКМ в изделия по технологиям RTM (resin transfer molding) и VaRTM (vacuum assisted resin transfer molding). Благодаря использованию активного разбавителя удалось значительно (до 1 Па·с) снизить вязкость связующего и поддерживать ее на этом уровне в широком диапазоне температур. Даже при введении 10 % (по массе) модификатора вязкость уменьшилась на несколько порядков. Повышение текучести композиции позволило даже при невысоком давлении осуществить ее инъекцию в формовочное устройство. В результате проведенной работы определены оптимальные рецептуры связующих с достаточно высокими температурами стеклования в отвержденном состоянии и в то же время пригодных для переработки методами RTM и VaRTM.

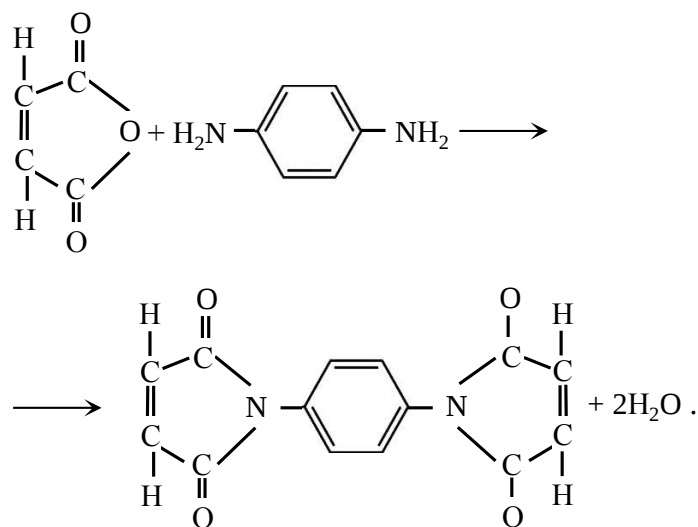
Обзор патентной литературы выявил ряд российских государственных научных учреждений и вузов, которые в последние годы проводят исследования эпоксидных композиций, содержащих в качестве модифицирующих добавок активные разбавители: ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ (г. Москва) [38–40], ФГУП «НИИ полимеров» (г. Дзержинск) [41], ФГБОУ ВО МГТУ «СТАНКИН» (г. Москва) [42], ФГБОУ ВПО ЧГУ (г. Чебоксары) [43], ФГУП «ВНИИА» (г. Москва) [44, 45], ФГАОУ ВПО КФУ (г. Казань) [46], ФГБОУ ВПО РГУПС (г. Ростов-на-Дону) [47]. Кроме того, активные разбавители эпоксидных олигомеров применяют в современных разработках специалисты отечественных промышленных предприятий и компаний [48–54].

Модификация эпоксидных композиций бисмалеимидами

В настоящее время, помимо активных разбавителей, в качестве модификаторов эпоксидной матрицы для ПКМ широко применяются ароматические бисмалеимиды (БМИ). Данные вещества позволяют формировать слоистые пластики с повышенными физико-механическими, теплофизическими и электрическими характеристиками. Полимерные связующие, модифицированные БМИ [55–57], перерабатываются литьевым прессованием, намоткой, автоклавным формованием и пропиткой пленочным связующим. Все характеристики связующих на основе БМИ – особенно трещиностойкость и термомеханические показатели – значительно зависят от выбора химических компонентов и режима отверждения. При изготовлении изделий электротехнического (электроизоляция мощных двигателей) и электронного назначения (теплостойкие печатные платы), а также крупногабаритных конструкций авиакосмического назначения наиболее критическими параметрами для данных связующих становятся водостойкость и вязкость разрушения.

Такой повышенный интерес к этим модификаторам вызван уникальностью бисмалеимидного цикла, заключающейся в возможности вступать в реакции радикальной, анионной и аддитивной (со)полимеризации и циклоприсоединения при нагревании выше температуры плавления данных веществ. В результате образуются полимеры пространственного строения с высокими физико-механическими показателями, сохраняющимися при высоких температурах.

Бисмалеимиды получают взаимодействием диаминов различного строения с ангидридом малеиновой кислоты:



Следует отметить, что двойная связь в бисмалеимидном цикле благодаря наличию карбонильных групп имидного цикла является электронодефицитной и может также вступать во взаимодействие с аллильными соединениями различной химической природы. Данный факт позволяет использовать их как для построения макро- и олигомерных молекул (изготовление преполимера с лучшей термодинамической совместимостью, более низкой температурой размягчения и вязкостью расплава), так и для получения трехмерно-сшитых полимеров и изделий на их основе. Данное свойство БМИ позволяет исследователям варьировать технологические и эксплуатационные характеристики для получения конечного изделия с оптимальными свойствами, в первую очередь отличающегося повышенными показателями термо- и теплостойкости.

Однако чистые отвержденные гомополимеры БМИ являются жесткими густо-сетчатыми продуктами с невысокой механической прочностью [58], поэтому для улучшения свойств полимеров на основе БМИ необходимо провести их взаимодействие с би- или полифункциональными нуклеофильными агентами, получая при этом полимеры с гибкими мостиковыми связями между БМИ-фрагментами. Водопоглощение БМИ определяется осмотическими процессами при адсорбции воды вторичными и третичными азотсодержащими группами с последующим проникновением воды между редко сшитыми участками макромолекул отвержденного связующего.

Для решения этой проблемы необходим комплексный подход к формированию надмолекулярной структуры отвержденной матрицы БМИ. Так, в середине 1980-х гг. в США было разработано эпоксибисмалеимидное связующее на основе полифункциональных эпоксидных смол (например, тетраглицидилдиаминодифенилметана или триглицидиламинофенола), диаминодифенилсульфона и дифениленметанбисмалеимида в полярном органическом растворителе (диметилформамиде) [59].

По аналогичному алгоритму (форполимер готовят смешиванием ароматических диаминов и ненасыщенных бис-имидов в различных стехиометрических соотношениях с последующей форконденсацией при температурах 100–250 °С) разработан ряд эпоксибисмалеимидных связующих, используемых при изготовлении слоистых изделий (отверждение проводится под давлением при температурах 200–250 °С). Для совмещения форполимера с эпоксидными смолами и/или реакционноспособными разбавителями (винильные мономеры с перекисными инициаторами) его растворяют в органических растворителях (например, диметилформамиде).

Недостатком разработанных эпоксибисмалеимидных связующих является необходимость удаления из них после пропитки армирующего наполнителя высококипящего токсичного растворителя, что удорожает производство и загрязняет окружающую среду [60–62].

Поскольку удалить весь растворитель практически никогда не удастся, в процессе дальнейшего термического формования изделий (за счет испарения остаточных количеств растворителя) происходит образование пор, что снижает влагостойкость и механические характеристики (прочность и ударную вязкость) композиционных материалов, вследствие чего ограничивается ассортимент изготавливаемых изделий.

В процессе изучения зарубежных статей [63–69] выявлена тенденция к применению бисмалеимидов в качестве модификаторов эпоксидных композиций. В данных работах показано закономерное повышение (с увеличением содержания БМИ) деформационной теплостойкости, термостабильности и различных механических характеристик: модуля упругости, пределов прочности при растяжении и изгибе, ударной вязкости.

В работе [70] получены новые ПКМ, содержащие волокнистый наполнитель и эпоксибисмалеимидное связующее. Эпоксидная составляющая на основе бисфенола А помещалась в полимочевиноформальдегидные микрокапсулы. В результате проведенного исследования показано, что введение от 2 до 10 % (по массе) микрокапсул приводит к повышению следующих свойств ПКМ: предела прочности при изгибе – на 13–14 %, предела прочности при межслойном сдвиге – на 9–15 %, ударной вязкости – на 19–25 %.

Работа [71] посвящена получению композиции на основе эпоксиноволачного крезолформальдегидного олигомера, модифицированного БМИ, и изучению ее свойств. В качестве отверждающего агента использован 4,4'-диаминодифенилсульфон. Результаты проведенного исследования показали два различных значения температуры стеклования, что свидетельствует о повышении теплостойкости композиции за счет

модифицирующего действия БМИ, а также о возможном формировании при отверждении структуры взаимопроникающих полимерных сеток. Кроме того, у отвержденной матрицы отмечено снижение влагопоглощения и повышение температуры начала термического разложения.

В России сотрудниками ФГУП «ОНПП «Технология» в 2006 г. для применения в авиакосмической технике разработано два варианта эпоксибисмалеимидного связующего и препрега на его основе [72, 73]. В первом варианте состав содержит следующие компоненты: в качестве полифункциональных эпоксидных смол – N,N,N',N'-тетраглицидил-4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан (смола ЭХД) и триглицидиламинофенол (смола УП-610), в качестве БМИ – поликристаллический порошок N,N'-гексаметиленбисмалеимида и порошок 4,4'-диаминодифенилсульфона в качестве отвердителя. В другой модификации эпоксибисмалеимидного связующего трифункциональная азотсодержащая смола марки УП-610 заменена на более жидкую эпоксидиановую смолу марки ЭД-22. Для изготовления связующего к гомогенному расплаву полифункциональных эпоксидных смол при перемешивании и температуре 120–130 °С добавляют поликристаллический порошок 4,4'-диаминодифенилсульфона за минимальное время, достаточное для полного его растворения, затем температуру полученного гомогенного расплава понижают до 90–100 °С и при интенсивном перемешивании добавляют к расплаву поликристаллический порошок N,N'-гексаметиленбисмалеимида за минимальное время, достаточное для полного его растворения. На основе разработанного связующего изготавливают препрег, содержащий 20–48 % (по массе) вышеуказанного эпоксибисмалеимидного связующего и 52–80 % (по массе) волокнистого наполнителя. Полимерные композиционные материалы получают путем формования пакетов из данного препрега. Описанные марки связующего отличаются высокими показателями жизнеспособности. В 2016 г. специалисты ФГУП «ОНПП «Технология» также опубликовали патент на эпоксибисмалеимидную смолу и способы ее получения [74].

В результате такой модификации можно увеличить теплостойкость отвержденной эпоксидной матрицы >150 °С, а также повысить трещиностойкость, упругопрочностные и влагостойкие характеристики.

Заключения

На основе анализа периодических научных изданий и патентной литературы можно сделать следующие выводы:

- химическая модификация эпоксидных смол активными разбавителями и бисмалеимидами является современным и перспективным направлением развития материаловедения неметаллов;
- молекулы данных модификаторов особым образом совершенствуют надмолекулярную структуру образующейся пространственно-сшитой полимерной матрицы;
- введение бисмалеимидов и активных разбавителей в эпоксидные композиции позволяет улучшить реологические, теплофизические и иные технологические свойства производимых на их основе различных полуфабрикатов – препрегов, премиксов, пресс-порошков, волокнитов;
- описанные ранее виды модификации способствуют повышению химической стойкости, температуры стеклования, физико-механических характеристик изготавливаемых ПКМ. Формуемые из таких материалов изделия обладают высокими эксплуатационными характеристиками – теплостойкостью, длительной механической прочностью, износостойкостью и низкой скоростью роста трещин.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексахин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н., Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. и др. Электропроводящие гидрофобные полимерные композиционные материалы на основе окисленных углеродных нанотрубок, модифицированных теломерами тетрафторэтилена // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 91–97.
4. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
5. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Свойства эпоксидных полимерных связующих и их переработка в полимерные композиционные материалы // Новости материаловедения. Наука и техника. 2018. № 3–4 (30). Ст. 06. URL: <http://www.mterialsnews.ru> (дата обращения: 01.06.2021).
6. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П., Пономаренко С.А., Долгова Е.В., Павлюк Б.Ф. Свойства связующего ЭДТ-69Н и ПКМ на его основе // Труды ВИАМ. 2018. № 4 (64). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-28-37.
7. Ткачук А.И., Гуревич Я.М., Гусева М.А., Мишуров К.С. Технологические и эксплуатационные характеристики и области применения эпоксидного связующего ВСЭ-1212, перерабатываемого по препреговой технологии // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 4. С. 29–34.
8. Терехов И.В., Шленский В.А., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Дятлов В.А. Исследование факторов, влияющих на образование эпоксисодержащих микрокапсул для самовосстанавливающихся композиций // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-27-34.
9. Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Гребенева Т.А., Гуревич Я.М. Основные способы модификации эпоксидных полимерных материалов в России // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 9. С. 10–17.
10. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991. 336 с.
11. Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю. Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров // Фундаментальные исследования. 2008. № 4. С. 102–104.
12. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И. Влияние жидких реакционноспособных каучуков на износостойкость эпоксидных клеевых композиций // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 11. С. 22–28.
13. Насонов Ф.А., Алексахин В.М., Мельников Д.А., Бухаров С.Б. Исследование модифицирования эпоксидного связующего и углепластика на его основе стеаратом цинка // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 9. С. 24–31.
14. Аниховская Л.И., Батизат Д.В., Батурина Е.И., Лещун Е.В., Сахаров А.М. Негорючий пленочный клей и клеевой препрег на его основе // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 6. С. 2–5.
15. Татаринцева О.С., Зимин Д.Е., Самойленко В.В. Влияние модификации на технологические и механические свойства эпоксидангидридного связующего // Механика композиционных материалов и конструкций. 2015. Т. 21. № 4. С. 489–500.
16. Аكوпова Т.А., Олихова Ю.В., Осипчик В.С. Изучение процесса отверждения модифицированных эпоксисодержащим силсесквиоксаном эпоксисаминных связующих термоаналитическими методами // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 11. С. 22–26.

17. Рахматуллина А.П., Сатбаева Н.С., Черезова Е.Н. Модификация эпоксидных композиций олигомером на основе деструктата полиэтилентерефталата // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 3. С. 18–21.
18. Головков П.В., Короткова Н.П., Потапочкина И.И. Влияние типа активного разбавителя на защитные свойства эпоксидных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2008. № 6. С. 18–21.
19. Акулиничева А.А., Короткова Н.П., Стюнина А.О. Выбор монофункционального активного разбавителя для модификации свойств эпоксидной системы // Лакокрасочные материалы и их применение. 2020. № 4. С. 38–40.
20. Махин М.Н., Терехов А.В., Дмитриев Г.С. и др. Композиционные материалы: свойства полимерной матрицы на основе эпоксидной смолы и моноэпоксидного разбавителя – глицидилового эфира п-трет-бутилфенола // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 749–754.
21. Зарубина А.Ю., Кожевников В.С., Трофимов А.Н. и др. Влияние активного разбавителя на реокинетику теплостойкого связующего на основе полифункционального эпоксидного олигомера // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2013. Т. 8. № 4. С. 99–102.
22. Трофимов А.Н., Алексимов Н.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прохорова Ю.С. Влияние разбавителей на кинетику объемной усадки и напряжений при отверждении эпоксидиановых олигомеров // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 6. С. 103–107.
23. Пахомов К.С., Зарубина А.Ю., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние модификаторов на реокинетику отверждения хлорсодержащих эпоксидных связующих // Пластические массы. 2012. № 5. С. 19–22.
24. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М. Адгезия модифицированных эпоксидных матриц к армирующим волокнам // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2016. Т. 58. № 5. С. 439–447.
25. Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р. Использование метода динамического механического анализа для определения характеристической температуры α' -перехода полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих // Полимеры в строительстве. 2015. № 1 (3). С. 55–68.
26. Потапочкина И.И., Короткова Н.П., Тарасов В.Н., Лебедев В.С. Модификаторы эпоксидных смол производства НПП «Макромер» // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 7. С. 14–17.
27. Туисов А.Г., Белоусов А.М., Быстрова О.В. Исследование влияния модификации эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем лапроксид 301Г и лапроксид 603 // Пластические массы. 2008. № 6. С. 29–31.
28. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004. 446 с.
29. Epoxy resin composition: pat. 10655005 USA. № 15/560773; filed 22.03.16; publ. 19.05.20.
30. Li Y., Li B., Chen W. A study on the reactive diluent for the solvent-free epoxy anticorrosive coating // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2014. Vol. 6. No. 7. P. 2466–2469.
31. Shen L., Wang Y., Zhao Q. et al. Influence of a long-side-chain-containing reactive diluent on the structure and mechanical properties of UV-cured films // Polymer International. 2016. Vol. 65. P. 1150–1156. DOI: 10.1002/pi.5163.
32. Multilayer structural adhesive film: pat. 10632707 USA. № 15/774621; filed 14.11.16; publ. 28.04.20.
33. Two-component mortar compound and use thereof: pat. 10633286 USA. № 16/326386; filed 20.07.17; publ. 28.04.20.
34. Marcos da Silva W., Ribeiro H., Cardoso Neves J. et al. Improved impact strength of epoxy by the addition of functionalized multiwalled carbon nanotubes and reactive diluent // Journal of Applied Polymer Science. 2015. DOI: 10.1002/APP.42587.
35. Ali M., Hammami A. Experimental Modeling of the Cure Behavior of a Formulated Blend of DGEBA Epoxy and C12-C14 Glycidyl Ether as a Reactive Diluent // Polymer Composites. 2005. DOI: 10.1002/pc.20131.
36. Flores H.A., Ayude M.A., Riccardi C.C., Fasce L.A. Influence of a Reactive Diluent on Curing Kinetics, Internal Curing Process, and Mechanical Performance of Filament Wound Glass Fiber-Reinforced Epoxy Composite Pipes // Polymer Engineering and Science. 2018. DOI: 10.1002/pen.24911.

37. Cicala G., Recca G., Carciotto S., Restuccia C.L. Development of Epoxy/Hyperbranched Blends for Resin Transfer Molding and Vacuum Assisted Resin Transfer Molding Applications: Effect of a Reactive Diluent // *Polymer Engineering and Science*. 2009. Vol. 49. No. 3. P. 577–584. DOI: 10.1002/pen.21282.
38. Эпоксидная композиция для изготовления изделий из полимерных композиционных материалов методом вакуумной инфузии: пат. 2488612 Рос. Федерация. № 2012115497/04; заявл. 18.04.12; опубл. 27.07.13.
39. Эпоксидная композиция для изготовления изделий из полимерных композиционных материалов методом вакуумной инфузии: пат. 2606443 Рос. Федерация. № 2015143321; заявл. 13.10.15; опубл. 10.01.17.
40. Теплостойкое эпоксидное связующее для изготовления изделий методом пропитки под давлением: пат. 2590563 Рос. Федерация. № 2015115289/05; заявл. 23.04.15; опубл. 10.07.16.
41. Эпоксидная клеевая композиция: пат. 2184131 Рос. Федерация. № 2000107500/04; заявл. 27.03.00; опубл. 27.06.02.
42. Компаунд для антифрикционных покрытий: пат. 2621115 Рос. Федерация. № 2016133878; заявл. 18.08.16; опубл. 31.05.17.
43. Эпоксидный клей: пат. 2520479 Рос. Федерация. № 2012153357/05; заявл. 10.12.12; опубл. 27.06.14.
44. Электроизоляционный заливочно-пропиточный компаунд: пат. 2672094 Рос. Федерация. № 2017144361; заявл. 18.12.17; опубл. 12.11.18.
45. Высоконаполненный компаунд для изготовления ферромагнитных сердечников: пат. 2680999 Рос. Федерация. № 2017144397; заявл. 18.12.17; опубл. 01.03.19.
46. Способ получения антиадгезионных покрытий: пат. 2490292 Рос. Федерация. № 2011151675/05; заявл. 16.12.11; опубл. 20.08.13.
47. Способ получения антифрикционных материалов для бинарных поверхностей: пат. 2487904 Рос. Федерация. № 2012104096/05; заявл. 06.02.12; опубл. 20.07.13.
48. Клеевая композиция (ее варианты): пат. 2174139 Рос. Федерация. № 2000132253/04; заявл. 22.12.00; опубл. 27.09.01.
49. Вибропоглощающая эпоксидная композиция: пат. 2507228 Рос. Федерация. № 2012130493/05; заявл. 17.07.12; опубл. 20.02.14.
50. Клеевая композиция: пат. 2285027 Рос. Федерация. № 2005118802/04; заявл. 17.06.05; опубл. 10.10.06.
51. Полимерная композиция: пат. 2507227 Рос. Федерация. № 2011132574/05; заявл. 03.08.11; опубл. 20.02.14.
52. Способ упрочнения силовых конструкций: пат. 2516185 Рос. Федерация. № 2011153594/02; заявл. 28.12.11; опубл. 20.05.14.
53. Высоконаполненный композиционный конструктивный материал: пат. 2657060 Рос. Федерация. № 2016125606; заявл. 27.06.16; опубл. 08.06.18.
54. Полимерная композиция: пат. 2506291 Рос. Федерация. № 2011153590/04; заявл. 28.12.11; опубл. 10.02.14.
55. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 2 (19). С. 38–42.
56. Вавилова М.И., Соколов И.И., Ахмадиева К.Р., Ямщикова Г.А. Полимерные композиционные материалы с низкой пористостью, получаемые по технологии пропитки пленочным связующим // *Вопросы материаловедения*. 2017. № 1 (89). С. 140–146.
57. Мосиук В.Н., Томчани О.В. Оценка свойств стеклопластиков на основе эпоксибисмалеимидного связующего, полученных по различным неавтоклавному технологиям формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 47–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-47-52.
58. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. М.: Профессия, 2006. 624 с.

59. Bismaleimide-epoxy compositions and prepregs: pat. 4510272 USA. № 475836; filed 16.03.83; publ. 09.04.85.
60. Rao B.S. Novel bismaleimides via epoxy-carboxy addition reaction: synthesis characterization and thermal stability // *Journal Polymer Science*. 1988. No. 1. P. 3–10.
61. Yerlikaya Z., Erinc N.K., Oktem Z. et al. Chain-extended bismaleimides. II. A study of chain-extended bismaleimides as matrix elements in carbon fiber composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 1996. Vol. 59. No. 3. P. 537–542.
62. Михайлин Ю.А., Минченко И.П. Малеинимидные связующие (обзор) // *Пластические массы*. 1992. № 5. С. 56–64.
63. Jena R.K., Yue C.Y., Sk M.M., Ghosh K.A. Novel high performance bismaleimide/diallyl bisphenol A (BMI/DBA) – epoxy interpenetrating network resin for rigid riser application // *RSC Advances*. 2015. No. 5 (97). P. 79888–79897.
64. Xiong X., Chen P., Zhang J. et al. Preparation and Properties of High Performance Phthalide-Containing Bismaleimide Modified Epoxy Matrices // *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. Vol. 121. P. 3122–3130. DOI: 10.1002/app.33588.
65. Xiong X., Chen P., Zhu N. et al. Synthesis and Properties of a Novel Bismaleimide Resin Containing 1,3,4-Oxadiazole Moiety and the Blend Systems Thereof With Epoxy Resin // *Polymer Engineering and Science*. 2011. Vol. 51. No. 8. P. 1599–1606. DOI: 10.1002/pen.21942.
66. Suresh Kumar R., Alagar M. Studies on Mechanical, Thermal, and Morphology of Diglycidylether-Terminated Polydimethylsiloxane-Modified Epoxy-Bismaleimide Matrices // *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. Vol. 101. P. 668–674. DOI: 10.1002/app.23799.
67. Mahesh K.P.O., Alagar M., Jothibas S. A Comparative Study on the Preparation and Characterization of Aromatic and Aliphatic Bismaleimides-Modified Polyurethane-Epoxy Interpenetrating Polymer Network Matrices // *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. Vol. 99. P. 3592–3602. DOI: 10.1002/app.22982.
68. Ambika Devi K., Bibin J., Reghunadhan Nair C.P., Ninan K.N. Syntactic Foam Composites of Epoxy-Allyl Phenol-Bismaleimide Ternary Blend Processing and Properties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 105. P. 3715–3722. DOI: 10.1002/app.26316.
69. Shenoy M.A., Patil M., Shetty A. Modification of Epoxy Resin by Addition of Bismaleimide and Diallyl Phthalate // *Polymer Engineering and Science*. 2007. Vol. 47. No. 11. P. 1881–1888. DOI: 10.1002/pen.20901.
70. Yuan L., Liang G., Gu A. Novel fiber reinforced bismaleimide/diallyl bisphenol A/microcapsules composites // *Polymers for Advanced Technologies*. 2011. Vol. 22. P. 2264–2272. DOI: 10.1002/pat.1755.
71. Zhou B.X., Huang Y.J., Zhang X.H. et al. Thermal Properties of an Epoxy Cresol-Formaldehyde Novolac/Diaminodiphenyl Sulfone System Modified by Bismaleimide Containing Tetramethylbiphenyl and Aromatic Ether Structures // *Polymer Engineering and Science*. 2009. Vol. 49. No. 8. P. 1525–1532. DOI: 10.1002/pen.21381.
72. Состав эпоксибисмалеимидного связующего для препрегов (варианты), способ получения эпоксибисмалеимидного связующего (варианты), препрег и изделие: пат. 2335514 Рос. Федерация. № 2006147031/04; заявл. 27.12.06; опубл. 10.10.08.
73. Состав эпоксибисмалеимидного связующего для препрегов, препрег и изделие: пат. 2427598 Рос. Федерация. № 2009139831/05; заявл. 15.12.14; опубл. 20.06.16.
74. Состав эпоксибисмалеимидной смолы и способ ее получения: пат. 2587169 Рос. Федерация. № 2014150885/05; заявл. 15.12.14; опубл. 20.06.16.

УДК 669.295

В.А. Дуюнова¹, М.С. Оглодков¹, М.В. Герасимов², И.А. Козлов¹, А.В. Князев¹

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-86-94

Рассмотрено влияние добавок сульфата никеля в силикатно-щелочной электролит для микродугового оксидирования титановых сплавов на свойства формируемых электролитно-плазменных покрытий. Установлено влияние компонентного состава электролита на химический состав покрытий, их защитную способность, пористость и электрические характеристики. Показано, что наиболее коррозионностойкие покрытия формируются из электролитов с низким содержанием сульфата никеля, а увеличение содержания никеля в покрытии не приводит к значительному изменению его электрической проводимости.

Ключевые слова: титановый сплав, микродуговое оксидирование, электролитно-плазменное покрытие, электрическая проводимость, коррозионная стойкость.

V.A. Duyunova¹, M.S. Oglochkov¹, M.V. Gerasimov², I.A. Kozlov¹, A.V. Knyazev¹

FEATURES OF FORMATION OF ELECTROLYTE-PLASMA COATINGS FROM NICKEL-CONTAINING ELECTROLYTES ON TITANIUM ALLOYS

Influence of nickel sulfate additives in silicate-alkaline electrolyte for microarc oxidation of titanium alloys on properties of formed electrolyte-plasma coatings was investigated. The influence of the component composition of the electrolyte on the chemical composition of the coatings, their protective ability, porosity and electrical characteristics was established. It is shown that the most corrosion-resistant coatings are formed from electrolytes with a low content of nickel sulfate, and an increase in the content of nickel in the coating does not lead to a significant change in its electrical conductivity.

Keywords: titanium alloy, microarc oxidation, electrolyte-plasma coating, electrical conductivity, corrosion resistance.

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук» [Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences]; e-mail: dir@phych.ac.ru

Введение

Титановые сплавы благодаря ряду преимуществ (инертность во многих средах, высокие коррозионная стойкость и прочность, низкая плотность) получили широкое распространение во многих отраслях промышленности (авиационной, медицине и др.). Однако их недостатками являются склонность к наводороживанию и охрупчиванию, недостаточная для применения в парах трения твердость, а также низкая адгезия к полимерным материалам [1–5].

Известно, что адгезия клеев (полимеров) к поверхности изделий из титановых сплавов невысокая и значительно снижается (на 70 % и более) при выдержке склеенного изделия во влажных средах. Для преодоления этого недостатка применяют различные методы обработки, направленные на увеличение как механической, так и химической связи поверхности титана с полимерами [1]. Наиболее простыми и распространенными методами являются механическая обработка и травление в растворах кислот и щелочей [6, 7]. Часто для создания максимально развитой поверхности с иерархической структурой пескоструйную обработку и травление в растворах кислот совмещают. Лучшие результаты, по сравнению с механической подготовкой и травлением, показывает фосфатнофтористая обработка, на основании которой разработано множество модифицированных способов обработки. В процессе химической обработки (фосфатнофтористой и аналогичным ей) на поверхности формируется конверсионное покрытие, состоящее из солей титановых и фтортитановых кислот, с максимально развитой поверхностью и высокой смачиваемостью, что обеспечивает хорошую адгезию полимеров [8, 9]. Традиционным электрохимическим способом повышения адгезии титана к полимерным материалам является анодирование в растворах щелочей, при этом в раствор анодирования вводят добавки (например, фторид натрия, кремнийорганические соединения) для создания определенной структуры и морфологии оксида титана на поверхности, что способствует увеличению адгезии [1]. Повышение износостойкости поверхности деталей из титановых сплавов возможно путем оксидирования, насыщения бором, азотом, кремнием и др. [10, 11].

К одному из наиболее перспективных способов обработки поверхности изделий из титановых сплавов относят микродуговое оксидирование (МДО), которое позволяет за короткое время сформировать прочно сцепленное с подложкой покрытие. Электролитно-плазменные покрытия в зависимости от параметров процесса формирования могут быть защитными (от коррозии), износостойкими, гидрофобными или гидрофильными либо в различных вариациях сочетать перечисленные свойства [12–14]. Изделия и детали из титановых сплавов, обработанные методом МДО, могут быть лишены присутствующих им недостатков, поскольку электролитно-плазменное покрытие представляет собой защитный износостойкий керамоподобный слой толщиной до нескольких сотен микрометров. Покрытия хорошо сцеплены с подложкой, компактны и термостойки, не разрушаются под воздействием механических и термических нагрузок [14–19].

Данные коррозионно- и износостойкие слои могут быть получены на титане и его сплавах в водных растворах нетоксичных электролитов под высоким напряжением (до 600 В). Возможно формирование покрытий с малой сквозной пористостью, что обеспечивает «экранирование» поверхности, при существенном повышении ее износостойкости по сравнению с необработанным титановым сплавом. Покрытие представляет собой керамоподобный слой на металлической основе. В составе покрытия ввиду особенностей процесса МДО формируются высокотемпературные фазы и модификации – например, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiO_2 в виде рутила, обладающие повышенной микротвердостью, износостойкостью и адгезией к клеям [20–26].

В данной статье рассмотрен способ формирования покрытий на изделиях из титановых сплавов, который позволяет формировать как износостойкие, так и адгезионные покрытия путем варьирования концентраций входящих в состав электролита компонентов. Предложенный способ может найти применение при подготовке поверхности титановых сплавов к нанесению полимерных покрытий, для повышения износ- и коррозионной стойкости деталей из титановых сплавов. Подобные покрытия используются в авиа- и кораблестроении, в медицине для обработки имплантатов и в качестве материалов пары трения – например, при изготовлении протезов суставов.

Материалы и методы

Экспериментальные исследования проводили на образцах из титанового сплава марки BT5 диаметром 20 мм и толщиной 7 мм. Химический состав данного сплава приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплава марки BT5 (% (по массе))

Ti	Al	Mo	V	Zr	Si	Fe	C	O	N	H
Основа	5,420	0,270	0,420	0,020	0,017	0,065	0,005	0,100	0,008	0,003

Микродуговое оксидирование проведено в анодно-катодном режиме при частоте 50 Гц, равенстве анодного и катодного токов и их суммарной плотности 30 А/дм². Продолжительность обработки составила 20 мин.

Исследование влияния состава электролита на толщину и морфологию поверхности, а также на состав, электрофизические характеристики и электрохимическое поведение электролитно-плазменных покрытий проводили в силикатно-щелочных электролитах, содержащих 2,5 г/л раствора гидроксида калия (KOH), 9 г/л жидкого натриевого стекла и добавку сульфата никеля (NiSO₄) в концентрации 0,5 (электролит 1) и 5 г/л (электролит 2).

Толщину электролитно-плазменных покрытий определяли с помощью вихревого толщиномера BT-201, а морфологические характеристики поверхности исследовали при помощи оптического микроскопа Neophot.

Исследования элементного состава поверхностного слоя покрытий проводили методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа на приборе Camebax. При этом использовали твердотельный Si(Li)-детектор. Глубина анализа составляла ~1 мкм при растре сканирования 50 мкм², ускоряющем напряжении 15 кэВ, токе 150 нА и продолжительности набора спектра 100 с.

Электрические характеристики электролитно-плазменных покрытий исследовали путем измерения проводимости с помощью универсального автоматического измерителя RLC (E7-8) на переменном токе с частотой 1000 Гц после нанесения на поверхность образцов токопроводящего клея «Контактол» (площадь нанесения 1 см²) и последующего расчета удельного электрического сопротивления оксидного слоя.

Пробойное напряжение измеряли с помощью пробойной установки УПУ-5М. К тестируемому образцу с электролитно-плазменным покрытием прикладывалось линейно нарастающее во времени напряжение со скоростью развертки 10 В/с, одновременно измеряли протекающий через покрытие электрический ток. В момент превышения протекающим через диэлектрическое покрытие током порогового значения (0,1 мА – рекомендуемый ток регистрации пробоя) фиксировали напряжение пробоя. Электрическую прочность покрытий рассчитывали как отношение пробойного напряжения к толщине покрытия.

Электрохимические исследования проводили в растворе серной кислоты концентрацией 25 % (по массе) при температуре 25 °С. После выдержки в катодной области в течение 500 с при значении потенциала –1,0 В (относительно насыщенного хлор-серебряного электрода) задавалась потенциодинамическая поляризация из катодной области в анодную со скоростью развертки 1 мВ/с.

Результаты и обсуждение

Можно выделить два принципиально разных вида электролитно-плазменных покрытий, формируемых на титановых сплавах из силикатно-щелочных электролитов. Первый вид представляет собой коррозионностойкое покрытие с относительно невысокой износостойкостью, состоит преимущественно из диоксида кремния и характеризуется высокой поверхностной пористостью. Второй вид покрытий состоит в основном из

диоксида титана в фазе рутил с включениями диоксида кремния и обладает более высокой износостойкостью, но меньшей коррозионной стойкостью по сравнению с первым видом. Первый вариант больше подходит для подготовки поверхности к нанесению полимерных материалов вследствие большей поверхностной пористости, второй – предпочтителен для обработки трущихся поверхностей. Возможен промежуточный вариант, когда покрытие состоит из смеси диоксида кремния и диоксида титана [27].

При одинаковой продолжительности оксидирования (20 мин) из электролита 1 (0,5 г/л NiSO_4) формируется покрытие молочно-белого цвета толщиной ~40 мкм, а из электролита 2 (5 г/л NiSO_4) – покрытие черного цвета толщиной ~15 мкм, что обеспечено включением соединений никеля в его состав. Морфология поверхности электролитно-плазменных покрытий представлена на рис. 1.

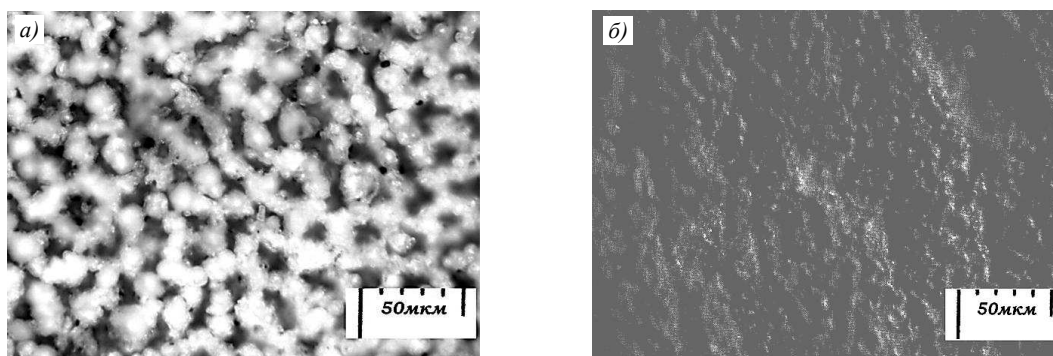


Рис. 1. Морфология поверхности образцов из сплава марки ВТ5 с покрытиями, сформированными методом микродугового оксидирования в электролитах с добавкой 0,5 (а) и 5 г/л (б) сульфата никеля

Покрытия, формируемые методом МДО в электролитах с низким содержанием NiSO_4 (рис. 1, а), обладают ярко выраженной поверхностной пористостью, что является положительным фактором для увеличения прочности соединения с полимерами. В электролитах с высоким содержанием NiSO_4 формируются менее пористые, компактные покрытия, что способствует увеличению износостойкости при изготовлении пар трения.

Элементный состав МДО-покрытий, сформированных в электролитах 1 и 2, приведен в табл. 2. Исследования элементного состава полученных покрытий показали, что при низкой концентрации NiSO_4 в электролите (0,5 г/л) в покрытии преобладают кислород и кремний, при более высокой концентрации NiSO_4 (5 г/л) – кислород, титан и кремний. При увеличении концентрации сульфата никеля в растворе содержание никеля в покрытии увеличивается с 0,47 до 3,50 % (по массе).

Таблица 2

Элементный состав электролитно-плазменных покрытий

Элемент	Содержание элементов в покрытии, сформированном в электролите			
	1		2	
	% (атомн.)	% (по массе)	% (атомн.)	% (по массе)
O	64,66±1,40	50,18±1,09	65,01±1,87	43,33±1,25
Al	1,36±0,77	1,79±1,01	2,22±0,83	2,50±0,94
Si	32,89±3,17	44,94±4,33	14,26±3,91	16,69±4,57
Ti	1,12±0,88	2,62±2,06	16,92±2,13	33,77±4,25
Ni	0,16±0,13	0,47±0,36	1,43±0,85	3,50±2,08

Увеличение содержания в покрытии титана и никеля и уменьшение содержания кремния при оксидировании в электролите с добавкой 5 г/л NiSO_4 свидетельствует о затруднении процесса формирования материала электролитно-плазменных покрытий за счет силикатного компонента электролита при повышенном содержании сульфата никеля в нем. Сульфат никеля в щелочной среде образует гидроксид никеля, который в зоне микродуговых разрядов разлагается с образованием оксидов никеля. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению pH электролита ниже уровня ~ 11 , что запускает процесс гидролиза силиката натрия с образованием геля кремниевой кислоты, снижая возможность участия силикат-анионов в анодном процессе формирования электролитно-плазменного покрытия, о чем свидетельствует уменьшение толщины покрытия с 40 до 15 мкм.

Состав оксидных слоев значительно влияет на характеристики сформированных покрытий, в частности на электрические. Содержание никеля в оксидном слое, сформированном в электролите с добавкой 5 г/л NiSO_4 , составляет 3,5 % (по массе) (табл. 1). Исходя из этого, следовало бы ожидать повышения электропроводности и снижения удельного электрического сопротивления покрытия по сравнению с аналогичными электролитно-плазменными покрытиями на титане, полученными в силикатно-щелочных или алюминатных электролитах, не содержащих соединений никеля. Однако, как показали измерения электрических характеристик оксидных слоев, сформированных в никельсодержащих электролитах, наблюдается весьма высокое удельное электрическое сопротивление. Причем для покрытий, полученных в электролите, содержащем 5 г/л NiSO_4 , оно в 3,5 раза больше, чем для покрытий, полученных в электролите с добавкой 0,5 г/л NiSO_4 (табл. 3).

Таблица 3

Электрические свойства электролитно-плазменных покрытий

Свойства	Значение свойств для электролита	
	1 (с толщиной покрытия 40 мкм)	2 (с толщиной покрытия 15 мкм)
Электропроводность, нСм	0,3	0,2
Удельное электрическое сопротивление, ГОм·м	8	31
Пробойное напряжение, В	630	260
Электрическая прочность, В/мкм	15,75	17,33

Таким образом, наличие в составе оксидного слоя никеля и повышение его содержания почти на порядок не приводит к увеличению электропроводности электролитно-плазменных покрытий. Это особенно важно для практического применения данных покрытий в парах трения, так как свидетельствует о высоких изоляционных свойствах покрытий, коррозионной стойкости и, косвенно, о низкой сквозной пористости.

Содержание сульфата никеля в электролите влияет также на электрохимические характеристики полученных покрытий. Для исследования их сквозной пористости проведены поляризационные измерения в модельном 25 %-ном растворе серной кислоты. Столь жесткие условия выбраны в связи с тем, что титан и его сплавы пассивируются при анодной поляризации в широком ряду сред.

Анодные поляризационные кривые для образцов из сплава марки BT5 без покрытия и с МДО-покрытиями (рис. 2) имеют сходный характер, а именно: максимум анодного тока находится при значении потенциала: $-0,35$ В, а область пассивности – положительнее ($-0,2$ В). Поляризационные кривые для образцов из сплава BT5 и с

электролитно-плазменным покрытием, полученным в электролите с добавкой 5 г/л NiSO_4 , в зоне максимума анодного растворения (от $-0,5$ до $-0,2$ В) практически совпадают. Далее, в пассивной области, ток для образца с покрытием становится меньше, чем для образца из сплава ВТ5 без покрытия. Токи для образца с покрытием, полученным в электролите с добавкой 0,5 г/л NiSO_4 , приблизительно на полпорядка меньше. Это может быть связано с большей толщиной покрытия и, соответственно, с более низкой сквозной пористостью.

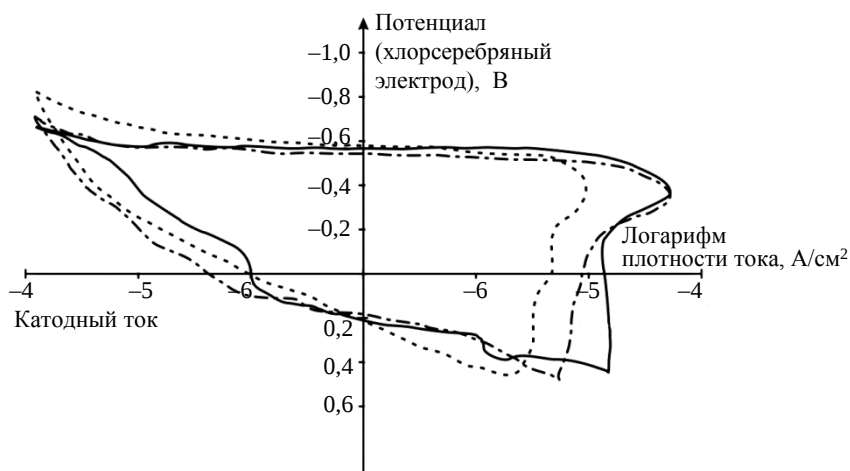


Рис. 2. Поляризационные кривые для образцов из сплава марки ВТ5 без покрытия (—) и с покрытием (— · — электролит 1 и - - - электролит 2), полученные при испытании в растворе серной кислоты (25 % (по массе)) при температуре 25 °С

После анодной поляризации цвет покрытий изменяется, особенно для образцов, полученных в электролите с добавкой 5 г/л NiSO_4 (рис. 3), — поверхность светлеет, что обусловлено вытравлением соединений никеля.

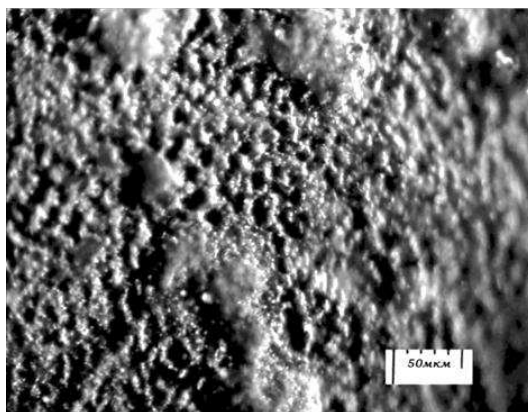


Рис. 3. Морфология поверхности образца из сплава марки ВТ5 с покрытием (электролит 2) после анодной поляризации

Таким образом, образцы с электролитно-плазменным покрытием, полученным в электролите с добавкой 0,5 г/л NiSO_4 , состоящие преимущественно из диоксида кремния, показали наилучшую коррозионную стойкость при анодном растворении (наименьшие токи). При этом введение сульфата никеля в электролит для МДО в количестве 0,5 г/л несущественно влияет на состав полученного покрытия. Увеличение

содержания NiSO_4 в электролите до 5 г/л приводит к значительному уменьшению толщины МДО-покрытия и изменению его состава, существенно увеличивая в нем содержание оксидов титана и никеля.

Кроме того, покрытие, содержащее значительное количество оксида титана, должно обладать более высокой износостойкостью [28, 29], что является необходимым условием для применения подобных покрытий в качестве пар трения.

Коррозионные испытания покрытий в модельном 25 %-ном растворе серной кислоты при 100 °С подтвердили сделанные на основании анодных поляризационных кривых предположения о более высокой коррозионной стойкости покрытий, формируемых в электролите с добавкой 0,5 г/л NiSO_4 . Так, время до разрушения покрытия, состоящего преимущественно из диоксида кремния, было больше по сравнению с покрытием, содержащим большую часть диоксида титана. Разрушение зафиксировано как визуально, так и по резкому смещению потенциала коррозии в область отрицательных значений.

Заключения

Увеличение концентрации сульфата никеля в электролите с 0,5 до 5 г/л приводит к уменьшению толщины электролитно-плазменного покрытия с 40 до 15 мкм и снижению его сквозной пористости.

Введение сульфата никеля в количестве 0,5 г/л в электролит для обработки методом МДО не оказывает значительного влияния на состав покрытия, состоящего преимущественно из оксида кремния.

Увеличение концентрации сульфата никеля в силикатно-щелочном электролите до 5 г/л приводит к снижению содержания в покрытии кремния и увеличению содержания титана и никеля.

Увеличение содержания никеля в покрытии с 0,47 до 3,5 % (по массе) не приводит к повышению его электрической проводимости.

Увеличение концентрации сульфата никеля с 0,5 до 5 г/л в электролите для обработки методом МДО снижает коррозионную стойкость покрытий в модельном растворе серной кислоты (25 % (по массе)).

Библиографический список

1. Сибилева С.В., Каримова С.А. Обработка поверхности титановых сплавов для обеспечения адгезионных свойств (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № S2. С. 25–35.
2. Томашов Н.Д. Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. М.: Металлургия, 1985. 80 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. Коррозия или жизнь // *Наука и жизнь*. 2012. № 11. С. 16–21.
5. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Павлова Т.В., Ночовная Н.А. Разработка опытно-промышленной технологии изготовления полуфабрикатов из псевдо-альфа-титанового сплава ВТ4 // *Титан*. 2016. № 2 (52). С. 33–42.
6. Molitor P., Young T. Adhesives bonding of a titanium alloy to a glass fibre reinforced composite material // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2002. Vol. 22. P. 101–107.
7. Ditchek B.M., Breen K.R., Sun T.S., Venables J.D. Morphology and composition of titanium adherends prepared for adhesive bounding // *Proceedings of 25th National SAMPE Symposium*. 1980. P. 13–24.
8. Method of coating titanium articles and product thereof: pat. US 2864732; filed 05.10.53; publ. 16.12.58.

9. Mahoon A. Titanium adherens // *Durability of structural adhesives* / ed. A.J. Kinloch. London: Applied Science Publishers, 1983. P. 255.
10. Горлов Д.С., Александров Д.А., Заклякова О.В., Азаровский Е.Н. Исследование возможности защиты интерметаллидного титанового сплава от фреттинг-износа путем нанесения ионно-плазменного покрытия // *Труды ВИАМ*. 2018. № 4 (64). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-51-58.
11. Белкин П.Н., Кусманов С.А. Азотирование технического титана при анодной электролитно-плазменной обработке // *Быстрозакаленные материалы и покрытия: материалы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. (Москва, 25–26 нояб. 2014 г.)*. М.: Моск. авиац. технол. ин-т, 2014. С. 273–276.
12. Козлов И.А., Виноградов С.С., Тарасова К.Г., Кулюшина Н.В., Манченко В.А. Плазменное электролитическое оксидирование магниевых сплавов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 23–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36.
13. Гнеденков С.В., Сидорова М.В., Синябрюхов С.Л., Антипов В.В., Бузник В.М., Волкова Е.Ф., Сергиенко В.И. Строение и свойства покрытий, полученных методом плазменного электролитического оксидирования на авиационных магниевых сплавах // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № S2. С. 36–45.
14. Сибилева С.В., Козлова Л.С. Обзор технологий получения покрытий на титановых сплавах плазменным электролитическим оксидированием // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № S2 (44). С. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-3-10.
15. Шашкина Г.А., Иванов М.Б., Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П. и др. Биокерамические покрытия с высоким содержанием кальция для медицины // *Физическая мезомеханика*. 2004. Т. 7. № S1-2. С. 123–126.
16. Печерская Е.А., Голубков П.Е., Карпанин О.В. и др. Исследование влияния технологических параметров процесса микродугового оксидирования на свойства оксидных покрытий // *Известия высших учебных заведений. Электроника*. 2019. Т. 24. № 4. С. 363–369. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-4-363-369.
17. Легостаева Е.В., Комарова Е.Г., Шаркеев Ю.П., Уваркин П.В. Исследование влияния напряжения микродугового оксидирования на физико-химические свойства кальцийфосфатных покрытий на титане // *Перспективные материалы*. 2011. № S13. С. 456–465.
18. Козлов И.А., Виноградов С.С., Тарасова К.Г., Кулюшина Н.В., Манченко В.А. Плазменное электролитическое оксидирование магниевых сплавов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 23–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36.
19. Сибилева С.В., Князев А.В., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Плазменное электролитическое оксидирование титановых сплавов с целью защиты от контактной коррозии сопряженных элементов из алюминиевых сплавов // *Коррозия: материалы, защита*. 2019. № 6. С. 1–6. DOI: 10.31044/1813-7016-2019-0-6-1-6.
20. Штефан В.В., Смирнова А.Ю. Получение Се-, Zr-, Cu-содержащих оксидных покрытий на титане методом микродугового оксидирования // *Электрохимия*. 2015. Т. 51. № 12. С. 1309–1316. DOI: 10.7868/S0424857015120105.
21. Нечаев Г.Г. Микродуговое оксидирование титановых сплавов в щелочных электролитах // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2012. Т. 14. № 4. С. 453–455.
22. Митрошин А.Н., Иванов П.В., Розен А.Е. и др. Сравнительная оценка остеоинтеграции винтовых конических и цилиндрических титановых имплантатов, обработанных методом микродугового оксидирования // *Фундаментальные исследования*. 2011. № 9-3. С. 447–451.
23. Легостаева Е.В., Толкачева Т.В., Комарова Е.Г. и др. Микроструктура и физико-механические свойства кальцийфосфатных покрытий, полученных методами микродугового оксидирования и детонационно-газового напыления // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2013. № 1 (58). С. 63–68.
24. Андреев А.С., Снежко А.А. Влияние состава электролита на структуру и свойства оксидных покрытий, сформированных на титановых сплавах микродуговым оксидированием // *Решетневские чтения: материалы XIII Междунар. науч. конф., посвящ. 50-летию Сибирск. гос. аэрокосмич. ун-та им. акад. М.Ф. Решетнева (Красноярск, 10–12 нояб. 2009 г.)*: в 2 ч. Красноярск, 2009. Ч. 1. С. 307–308.

25. Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Эппле М., Примаков О. Структура и свойства микродуговых кальцийфосфатных покрытий на поверхности сплавов титана и циркония // Известия высших учебных заведений. Физика. 2013. Т. 56. № 10. С. 23–28.
26. Печерская Е.А., Голубков П.Е., Карпанин О.В. и др. Исследование влияния технологических параметров процесса микродугового оксидирования на свойства оксидных покрытий // Известия высших учебных заведений. Электроника. 2019. Т. 24. № 4. С. 363–369.
27. Герасимов М.В., Богдашкина Н.Л., Залавутдинов Р.Х. и др. Влияние добавок Ni, Co и Fe в силикатно-щелочной электролит для микродугового оксидирования на характеристики сформированных на титане покрытий // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 11. С. 35–40.
28. Алякрещкий Р.В., Раводина Д.В., Трушкина Т.В. и др. Исследование коррозионной стойкости защитных покрытий на титановых сплавах, полученных методом микродугового оксидирования // Решетневские чтения: материалы XVIII Междунар. науч. конф., посвящ. 90-летию со дня рождения ген. конструктора ракетно-космических систем акад. М.Ф. Решетнева (Красноярск, 11–14 нояб. 2014 г.): в 2 ч. Красноярск, 2014. Ч. 1. С. 7–8.
29. Кузнецов Ю.А., Кулаков К.В. Исследование микротвердости покрытий, сформированных микродуговым оксидированием // Наукові нотатки. 2011. № 33. С. 104–106.

УДК 66.017

Н.Н. Воробьев¹, Д.Я. Баринов¹, А.В. Зуев¹, С.И. Пахомкин¹**РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-95-102

Дана оценка влияния пористости на эффективную теплопроводность теплоизоляционных материалов. Рассмотрены основные факторы, оказывающие влияние на теплопроводность материала, такие как плотность, вид пористой структуры материала и влажность. Описана методика проведения измерения теплопроводности методами стационарного теплового потока и горячей охранной зоны. Приведена методика расчета эффективной теплопроводности волокнистых материалов. Проведены расчетно-экспериментальное исследование эффективной теплопроводности и анализ полученных результатов.

Ключевые слова: теплоизоляционные материалы, волокнистые материалы, пористость, теплопроводность, теплопередача, тепловой поток.

N.N. Vorobev¹, D.Ya. Barinov¹, A.V. Zuev¹, S.I. Pakhomkin¹**COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFECTIVE THERMAL CONDUCTIVITY OF FIBROUS MATERIALS**

The article is devoted to the evaluation of the effect of porosity on the effective thermal conductivity of thermal insulation materials. The main factors influencing the thermal conductivity of the material, such as density, the type of porous structure of the material and humidity, are considered. The method of measuring the thermal conductivity by the stationary heat flow method and the hot zone method is described. A method for calculating the effective thermal conductivity of fibrous materials is presented. A computational and experimental study of the effective thermal conductivity is carried out and the results are analyzed.

Keywords: thermal insulation materials, fibrous materials, porosity, thermal conductivity, heat transfer, heat flow.

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

Одним из актуальных направлений развития авиационной промышленности является разработка конструкций из композиционных материалов, в связи с чем к ним предъявляются все более жесткие требования. Они должны обладать повышенной термостойкостью, высокими звукоизоляционными, механическими характеристиками и хорошими теплофизическими свойствами [1]. Перед разработчиками стоит ряд научно-технических задач, требующих решения, таких как уменьшение материалоемкости продукции, энергосбережение, рациональное использование ресурсов и др. [2–4]. Одно из актуальных для разработчиков материалов направлений – создание теплоизоляционного материала с пониженной плотностью, высокими эксплуатационными свойствами, отвечающего требованиям пожарной безопасности. Композиционные, в том числе

теплоизоляционные, материалы широко применяются в строительстве, авиации, автомобилестроении, энергетике и др. [5–8]. Одним из основных требований к теплоизоляционным материалам для авиакосмической промышленности, машиностроения, энергетике и других отраслей является их низкая теплопроводность.

Теплопроводность в волокнистых материалах состоит из трех составляющих – кондуктивного переноса тепла, излучения и конвекции. Перенос тепла по волокнам осуществляется путем кондуктивной теплопроводности за счет колебаний атомов в кристаллической решетке. Поскольку кристаллическая решетка обладает прочными связями, конвективный перенос тепла невозможен и происходит только с помощью теплопроводности (фононная теплопроводность). В жидкостях и газах, заполняющих пространство между волокнами, перенос тепла осуществляется за счет теплового движения молекул и посредством перемещения макроскопических объемов жидкости, а также конвекцией и теплопроводностью. Лучистый теплообмен в волокнистых теплоизоляционных материалах определяется степенью черноты твердых материалов, усредненным расстоянием между волокнами, излучательной и поглощающей способностью газа наполнителя. Доля общего потока тепла, приходящаяся на каждую из составляющих, зависит от совокупности определяющих параметров: теплопроводности волокон и газа, диаметра волокон, их ориентации, степени черноты и т. д. Для оценки эффективной теплопроводности материалов необходимо изучить вклад каждой из составляющих общего теплового потока в материале.

Из всех доступных и широко распространенных веществ воздух обладает наименьшей теплопроводностью, поэтому основная идея получения эффективного теплоизоляционного материала состоит в предельном насыщении материала порами, заполненными воздухом. Для материалов, отвечающих требованиям теплоизоляции, характерны малая объемная плотность ($10 < \rho < 150 \text{ кг/м}^3$) и высокая пористость ($60 < m < 95 \%$) [9]. Исследования теплофизических свойств теплоизоляционных материалов, приведенные в работах [10, 11], показали, что с увеличением плотности возрастает эффективный коэффициент теплопроводности. При повышении межволоконной пористости увеличивается вклад в общую теплопроводность конвективной составляющей. Особенно заметен вклад в конвективную теплопроводность при повышенных температурах. С ростом температуры от 0 до 500 °С передача тепла через поры диаметром 1 и 6 мм увеличивается соответственно в 5,3 и 11,7 раза [12]. В порах диаметром <5 мм влияние конвекции наступает при разности температур в 100 °С, а в порах диаметром >10 мм – при разности температур в 2 °С [9]. Поэтому для теплоизоляционных материалов предпочтительнее мелкопористое строение с замкнутыми порами. Далее приведена количественная зависимость теплопроводности воздуха от размера пор при температуре 10 °С [12]:

Средний размер пор, мм	0,1	1	2	4	5	8	10
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,026	0,029	0,038	0,041	0,044	0,053	0,063

Теплоизоляционные показатели зависят как от объема воздуха, заключенного в порах материала, так и от его равномерного распределения. В местах с повышенным содержанием твердой фазы образуются так называемые «мостики холода» – зоны повышенной теплопередачи [12]. Наличие так называемых температурных мостов приводит к снижению эффективности теплоизоляционного материала и является причиной образования конденсата.

Большое влияние на эффективную теплопроводность материала оказывают диаметр и ориентация волокна теплоизоляционного материала. Теплопроводность материала с волокнами, ориентированными параллельно тепловому потоку, больше, чем у материала с волокнами, ориентированными перпендикулярно тепловому потоку, – в 1,4 раза в воздухе и в 2 раза в вакууме [13]. При изготовлении волокнистого материала оптимальной структуры необходимо получать волокна круглого равномерного сечения с гладкой поверхностью и минимальным диаметром. Уменьшение диаметра волокон приводит к увеличению термического сопротивления материала за счет уменьшения площади контактов между волокнами. В области, примыкающей к месту контакта, происходит интенсивное взаимодействие фононов друг с другом, что вызывает дополнительное термическое сопротивление. Кроме того, уменьшение диаметра волокна приводит к увеличению прочности при разрыве, так как толстые волокна обладают повышенной хрупкостью. Теплоизоляционный материал, изготовленный из более тонких волокон, имеет лучшие теплофизические и упругие свойства, обладает меньшей средней плотностью, бóльшими упругостью и прочностью при изгибе.

Для волокнистых теплоизоляционных материалов характерна открытая пористость, что приводит к их необратимому увлажнению при недостаточной защите от воздействия воды и влаги. Увлажнение материала в свою очередь приводит к резкому увеличению его теплопроводности, что вызывает ухудшение эксплуатационных характеристик материала. Свободная вода в его составе отрицательно влияет на прочностные характеристики, морозостойкость и теплоизоляционные свойства материала [14]. Так, теплопроводность для сухого кирпича $\lambda = 0,35$ Вт/(м·К), для воды $\lambda = 0,60$ Вт/(м·К), а для влажного кирпича $\lambda = 1$ Вт/(м·К). В данном случае увеличение теплопроводности кирпича при его увлажнении можно объяснить ростом конвективного переноса тепла за счет капиллярного движения воды в порах материала. Кроме того, абсорбционно связанная влага имеет другие характеристики по сравнению со свободной водой.

Перенос тепла в волокнистых материалах изучается с конца XIX в. и до настоящего времени. Вопросу исследования теплофизических характеристик пористых материалов посвящено большое количество работ: Д.Л. Тимрота [15], Б.Н. Кауфмана [16], А.Ф. Чудновского [17] и ряда других авторов. Во многих работах также представлено экспериментальное определение теплопроводности. Производились попытки построения зависимостей, связывающих эффективную теплопроводность волокнистого материала с диаметром волокон, плотностью, весовой и объемной концентрацией материала. Эмпирические зависимости, полученные обобщением экспериментальных данных, позволяют оценить эффективную теплопроводность конкретного исследуемого материала. Подобные формулы предложил Б.Н. Кауфман:

– для минеральной ваты:

$$\lambda = 4,7 \cdot 10^{-2} + 5,5 \cdot 10^{-2} \cdot (\rho - 0,15) + 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot (n - 10) + 5,5 \cdot 10^{-4} \cdot (d - 3); \quad (1)$$

– для стекловаты:

$$\lambda = 4,3 \cdot 10^{-2} + 6 \cdot 10^{-2} \cdot (\rho - 0,15) + 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot (d - 3), \quad (2)$$

где λ – теплопроводность материала, ккал/(м·ч·°С); ρ – плотность, г/см³; n – концентрация, % (по массе); d – диаметр волокна, мкм.

Следует отметить, что в данных формулах не учитываются теплопроводность компонентов и степень черноты поверхности волокон.

Стремление к более детальному анализу расчета теплопроводности в материалах с хаотическим расположением волокон привело к разработке упрощенных математических моделей [18–21]. Одна из таких простейших моделей представлена в виде чередующихся слоев волокон и воздуха, ориентированных продольно и перпендикулярно потоку тепла. Эффективную теплопроводность данной модели можно представить формулой

$$\lambda = \alpha_{\parallel} [\lambda_1(1 - m_2) + \lambda_2 \cdot m_2] + \frac{\alpha_{\perp}}{\frac{1 - m_2}{\lambda_1} + \frac{m_2}{\lambda_2}}, \quad (3)$$

где $\alpha_{\parallel}$ и $\alpha_{\perp}$ – характеристика объемной концентрации волокон, ориентированных продольно и перпендикулярно потоку тепла ($\alpha_{\parallel} = 1/3$; $\alpha_{\perp} = 2/3$).

Перенос тепла в такой модели осуществляется только за счет теплопроводности материала. Моделирование теплопроводности подобным образом не учитывает формы волокон и пор, характер их пространственного распределения и изохронность такого материала.

Материалы и методы

В данной работе для расчета эффективного коэффициента теплопроводности выбрана методика, приведенная в методике МДС 41-7.2004 [22], которая разработана в ОАО «Теплопроект» и предназначена для оценки влияния влажности на теплозащитные свойства теплоизоляции. В ней содержатся предложения по нормированию расчетных значений по теплопроводности в конструкциях. Методика также позволяет при отсутствии экспериментальных данных оценивать значения теплопроводности для случая ориентирования волокон перпендикулярно относительно теплового потока.

Как отмечено ранее, эффективная теплопроводность является обобщенной характеристикой кондуктивного, радиационного и конвективного переноса тепла:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_q + \lambda_p + \lambda_k, \quad (4)$$

где λ_q – кондуктивный коэффициент теплопроводности; λ_p – радиационный коэффициент теплопроводности; λ_k – конвективный коэффициент теплопроводности.

Вклад перечисленных составляющих в суммарном переносе тепла зависит от множества факторов, в том числе от химического состава материала, его структуры, состава и давления газовой среды, в которой используется материал.

Теплопроводность базальтового волокна λ_b при заданной температуре находят по справочной научной литературе либо рассчитывают по формуле

$$\lambda_b = 0,857 + \frac{T}{875}. \quad (5)$$

Пористость волокнистого материала рассчитывают по формуле

$$\Pi = 1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_b}. \quad (6)$$

При этом плотность для базальтового волокна ρ_b принимают равной 2830 кг/м³.

Средний размер пор определяют по формуле

$$L_{\text{пор}} = \left(\frac{\Pi}{1} - \Pi \right) \cdot L_b, \quad (7)$$

где размер волокна $L_b = \frac{\pi d^2}{4}$.

Радиационную теплопроводность рассчитывают по соотношению

$$\lambda_p = \frac{\sigma \cdot T^3}{k_{\text{осл}}} \cdot \frac{\pi d}{4(1 - \Pi)}, \quad (8)$$

где $k_{\text{осл}} = 70\pi dT + 5000(1 - \Pi)^2 T^{-1}$ – коэффициент ослабления.

При $d > 20$ мкм коэффициент ослабления $k_{осл}$ принимают равным 0,8.

Для расчета переноса тепла по волокнам пористого материала применяют формулы

$$\lambda_q = \frac{1}{\frac{(1-a)}{\lambda_1} + \frac{a}{\lambda_2}}, \quad (9)$$

$$\lambda_1 = (1 - T)\lambda_{ск} + \Pi\lambda_r, \quad (10)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{\frac{(1-\Pi)}{\lambda_{ск}} + \frac{\Pi}{\lambda_r}}, \quad (11)$$

где $\lambda_{ск}$ – теплопроводность каркаса материала; λ_r – теплопроводность газа-наполнителя материала; a – коэффициент, характеризующий структуру материала (для базальтового волокна равный 0,7).

Относительный коэффициент конвективной теплопроводности описывается уравнением

$$E_k = \frac{\lambda_q + \lambda_p + \lambda_k}{\lambda_q + \lambda_p}. \quad (12)$$

Зависимость относительного коэффициента конвективной теплопроводности от числа Рэлея для плоского теплоизоляционного слоя имеет вид

$$E_k = (Ra)^{0,05} \quad (13)$$

при вычислении числа Рэлея по формуле

$$Ra = \frac{g \cdot \beta \cdot L \cdot K \cdot \rho^2 \cdot c_p \cdot \Delta T}{\mu(\lambda_q + \lambda_p) 2,78 \cdot 10^{-4}}, \quad (14)$$

где μ – коэффициент динамической вязкости, Па·с; g – ускорение свободного падения, м/с²; ρ – плотность, кг/м³; c_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); β – температурный коэффициент линейного расширения, К⁻¹; ΔT – перепад температур, °С; L – толщина слоя изоляции, м.

При значении $Ra \leq 40$ величина $E_k = 1$ – конвективный перенос отсутствует, т. е. $\lambda_k = 0$.

Коэффициент фильтрационной проницаемости рассчитывают по соотношению

$$K = \frac{\Pi^3}{4 \left[\frac{4(1-\Pi - \frac{n}{100})}{d} \right]^2}, \quad (15)$$

где n – содержание неволоконистых включений, %.

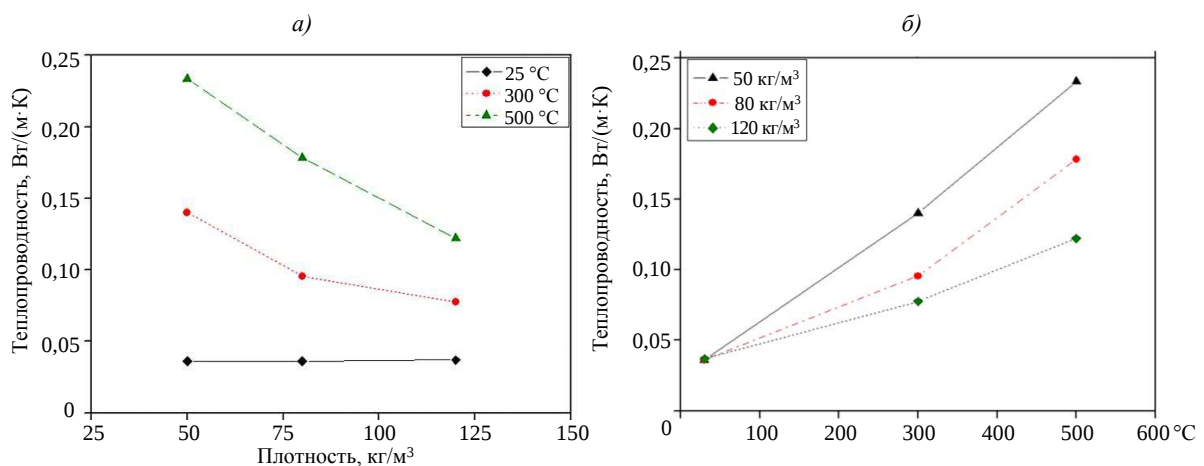
Основным объектом исследования в данной статье является волокнистая теплоизоляция на основе базальтового волокна с плотностью 50; 80 и 120 кг/м³, диаметром волокна 11 мкм и пористостью 89; 91 и 92 %. Измерение теплопроводности при температуре 25 °С проводили на установке HFM 436 фирмы Netzsch стационарным методом. Данный прибор применяется для измерения теплопроводности низко-теплопроводных материалов. Калибровали прибор в соответствии с методом, изложенным в ГОСТ 7076–99.

Для испытаний изготавливали образцы в виде прямоугольного параллелепипеда с линейными размерами $300 \times 300 \times 20$ мм. Образец помещали в прибор между двумя горизонтальными пластинами: верхняя пластина – горячая, нижняя – холодная. В ходе эксперимента температуру верхней и нижней пластин поддерживали постоянной, в результате через образец проходил одномерный тепловой поток между нагреваемой и охлаждаемой сторонами. Тепловой поток, проходящий через образец, измеряли двумя калиброванными датчиками теплового потока. После достижения теплового равновесия измерение заканчивали.

Для измерения коэффициента теплопроводности при температурах 300 и 500 °C использовали прибор, основанный на методе горячей охранной зоны марки GHP 456 Titan фирмы Netzsch. Метод горячей охранной зоны признан наиболее точным стационарным методом для измерения теплопроводности [23, 24]. В исследуемых образцах создается одномерный тепловой поток, при этом тепловые утечки от образцов и нагревателя компенсируются нагреваемой пластиной. Кроме того, в измерительной ячейке прибора контролируются состав и давление газовой среды, что позволяет исследовать ее влияние на теплопроводность в материале.

Результаты и обсуждение

В данной работе измерение теплопроводности проводили стационарным методом при горизонтальном расположении нагревателя и холодильника на приборе марки HFM 436 для измерения теплопроводности теплоизоляционных материалов и методом горячей охранной зоны на приборе марки GHP 456 Titan по трем образцам базальтовой теплоизоляции с плотностью 50; 80 и 120 кг/м³. Разность температур лицевых граней образцов составляла 20 °C (при измерении теплопроводности при 25 °C температура нижней/верхней грани образца составляла соответственно 15/35 °C). Результаты измерения теплопроводности теплоизоляционного материала на основе базальтового волокна представлены на рисунке.



Зависимости теплопроводности базальтового теплоизоляционного материала от плотности (а) и температуры (б)

Для расчета теплопроводности базальтового теплоизоляционного материала задавали плотность, теплопроводность и диаметр базальтового волокна, а также теплофизические свойства газа-наполнителя, такие как плотность, динамическая вязкость, теплоемкость и теплопроводность. Результаты, полученные при эксперименте, приведены в таблице.

Зависимость между размером пор и теплопроводностью воздуха при температуре 10 °С

Температура испытания, °С	Теплопроводность воздуха, Вт/(м·К), при плотности базальтового теплоизоляционного материала, кг/м ³					
	50		80		120	
	Экспери- мент	Расчет	Экспери- мент	Расчет	Экспери- мент	Расчет
25	0,036	0,043	0,036	0,042	0,037	0,041
300	0,140	0,132	0,096	0,082	0,078	0,068
500	0,233	0,156	0,178	0,156	0,122	0,104

Как видно из графиков, представленных на рисунке, увеличение плотности приводит к уменьшению эффективной теплопроводности материала. Основной вклад в перенос тепла вносит кондуктивная теплопроводность. Уменьшение плотности, а следовательно, повышение пористости, приводит к увеличению доли молекулярной составляющей переноса тепла, вместе с тем кондуктивная составляющая теплопроводности монотонно снижается. При повышении температуры теплопроводность материала монотонно увеличивается, при этом при температуре 25 °С плотность материала практически не оказывает никакого влияния на теплопроводность. Расчет по методике, описанной в МДС 41-7.2004 [22], дает удовлетворительное согласование с экспериментальными данными (см. таблицу).

Заключения

В данной статье рассмотрены основные факторы, влияющие на теплопроводность теплоизоляционных материалов, проведен анализ научно-технической литературы, посвященный математическому моделированию теплопереноса в пористых и волокнистых материалах.

Измерение эффективной теплопроводности проводили стационарным методом и методом горячей охранной зоны. Данные методы обеспечивают большую точность и достоверность при определении теплопроводности материала, погрешность измерения составила ± 3 %. Построены зависимости теплопроводности базальтового теплоизоляционного материала от плотности и температуры.

Описана методика расчета эффективной теплопроводности волокнистых материалов с ориентацией волокон, направленных перпендикулярно тепловому потоку. Расчет по предложенной методике дает удовлетворительное согласование с экспериментальными данными. В настоящее время отсутствуют математические модели, с помощью которых можно с достаточной точностью вычислить теплопроводность материала. Из-за хаотического расположения волокон в материале необходимо большое количество поправок и допущений, связанных с геометрическими размерами пор.

Библиографический список

1. Варрик Н.М. Термостойкие волокна и теплозвукоизоляционные огнезащитные материалы // Труды ВИАМ. 2014. № 6. Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 17.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-7-7.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
4. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.

5. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
6. Аристова Е.Ю., Денисова В.А., Дрожжин В.С. и др. Композиционные материалы с использованием полых микросфер // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50). С. 52–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57.
7. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петров 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.
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. Тихонов В.Б., Колесниченко М.П. Особенности использования современных теплоизоляционных материалов на полимерной основе // Энергобезопасность и энергосбережение. 2011. № 1. С. 24–27.
10. Трещалин М.Ю., Тюменев Ю.Я., Трещалина А.В., Пузанова Н.В. Проектирование нетканых материалов, снижающих техногенное воздействие на окружающую среду (на примере геотекстильных полотен). М.: ПАИМС, 2001. 132 с.
11. Тарасов В.А., Тимофеев М.П., Ермакова Ю.В., Боярская Р.В. Анализ свойств и особенностей функционирования высокопористых теплоизоляционных материалов на основе базальтового волокна // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2013. № 4. С. 129.
12. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных материалов. М.: Стройиздат, 1980. 396 с.
13. Bolshakova N.V., Kostenok O.M. Thermal conductivity of basalt fiber materials // Refractories. 1995. Vol. 36. P. 331–332. DOI: 10.1007/BF02227481.
14. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
15. Тимрот Д.Л. Определение теплопроводности строительных и изоляционных материалов. М.: Энергоиздат, 1932. 120 с.
16. Кауфман Б.Н. Теплопроводность строительных материалов. М.: ГИЛСА, 1955. 82 с.
17. Чудновский А.Ф. Теплообмен в дисперсных средах. М.: ГИТСЛ, 1954. 444 с.
18. Zhang B.-M., Zhao S.-Y., He X.-D. Experimental and theoretical studies on high-temperature thermal properties of fibrous insulation // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2008. Vol. 109. P. 1309–1324.
19. Daryabeigi K. Heat Transfer in High-Temperature Fibrous Insulation // 8th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference. St. Louis, 2002. DOI: 10.2514/6.2002-3332.
20. Wang M., Pan N. Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials // Materials Science and Engineering. 2008. Vol. 63. P. 1–30.
21. Zhou H., Zhang S., Yang M. The effect of heat-transfer passages on the effective thermal conductivity of high filler loading composite materials // Composites Science and Technology. 2007. Vol. 67. P. 1035–1040. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.06.004.
22. МДС 41-7.2004. Методика оценки влияния влажности на эффективность теплоизоляции оборудования и трубопроводов / НИЦ АО «Теплопроект». М., 2004. URL: <http://base1.gostedu.ru/44/44607> (дата обращения: 17.04.2021).
23. Wang Q.L., He J.H., Li Z.B. Fractional Model for Heat Conduction in Polar Bear Hairs // Thermal Science. 2012. Vol. 16. Is. 2. P. 339–342.
24. He J.-H. A New Fractal Derivation // Thermal Science. 2011. Vol. 15. Is. suppl. 1. P. S145–S147. DOI: 10.2298/TSCI11S1145H.

УДК 543.51; 669.1

А.В. Алексеев¹, Г.В. Орлов¹, П.С. Петров¹**АНАЛИЗ КАТОДОВ НА КОБАЛЬТОВОЙ И НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВАХ
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-103-111

Проведено определение Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в катодах марки СДП-6 на основе кобальта и Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катодах марок СДП-1 и АЖ8 на никелевой основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Выполнена коррекция градуировочных зависимостей с учетом наложений сигналов от мешающих элементов на аналитический сигнал и изменений интенсивности, вызываемых межэлементными влияниями в матрице. Проведен безэталоный анализ способом фундаментальных параметров. Правильность полученных результатов подтверждена сравнительным анализом методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, никелевые сплавы, катоды, анализ никеля, анализ кобальта.

A.V. Alekseev¹, G.V. Orlov¹, P.S. Petrov¹**ANALYSIS OF COBALT AND NICKEL BASES CATHODES
BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY**

In this work, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si and Y were determined in SDP-6 cathodes based on cobalt and SDP-1 and AZh8 nickel-based cathodes by x-ray fluorescence spectroscopy. The calibration dependences are corrected taking into account the superposition of signals from interfering elements on the analytical signal and changes in intensity caused by inter-element influences in the matrix. A standard-free analysis was carried out using the method of fundamental parameters. The correctness of the results obtained was confirmed by a comparative analysis by atomic emission spectroscopy and high-resolution mass spectrometry with a glow discharge.

Keywords: x-ray fluorescence spectroscopy, x-ray fluorescence analysis, nickel alloys, cathodes, nickel analysis, cobalt analysis.

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

При производстве современных газотурбинных двигателей и установок активно применяются никелевые сплавы, обладающие повышенными характеристиками жаропрочности и термостойкости [1, 2]. Однако во время эксплуатации изделия из данных сплавов подвергаются газовой коррозии и газоабразивному износу, что может привести к их разрушению. Для предотвращения коррозионных процессов, а также для придания дополнительной жаростойкости и теплозащиты на поверхность изделий из никелевых сплавов наносят покрытия из сплавов систем Me–Cr–Al–Y (где Me: Ni или Ni–Co), при этом используют ионно-плазменную технологию, в которой защитный материал покрытия используется как катод. В процессе нанесения покрытия материал катода испаряется, для чего применяется сильноточный дуговой разряд, в результате действия которого генерируется плазма и осаждается на поверхности защищаемого образца [3–6].

Для получения качественного материала катодов необходимо проводить контроль их химического состава как в ходе плавки материала, так и в готовой продукции, желательно использовать при этом один метод [6]. В данной работе необходимо было провести определение Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в образцах катодов марки СДП-6 на основе кобальта и Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катодах марок СДП-1 и АЖ8 на никелевой основе.

Методом спектрофотометрии возможно определить медь в кобальте и никеле в широком диапазоне концентраций – от 0,0002 до 2,0 % (по массе). Навеску пробы растворяют в азотной кислоте, упаривают, добавляют диэтилдитиокарбамат свинца, который образует с медью комплексное соединение, имеющее светопоглощение при длине волны 436 нм [7]. Кремний в кобальте и никеле также можно определять методом спектрофотометрии при содержании от 0,0003 до 0,05 % (по массе). После растворения пробы в азотной кислоте проводят экстракцию бутиловым спиртом, затем добавляют аммоний молибденовокислый и двуххлористое олово, в результате чего образуется кремнемолибденовое комплексное соединение. Светопоглощение измеряют при длине волны 610 или 810 нм [8]. Данные методики характеризуются чрезвычайно большой трудоемкостью и длительностью, а также возможностью определять одновременно только один элемент.

Определение железа в кобальте и никеле при содержании от 0,001 до 1,0 % (по массе) возможно выполнять методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Анализируемый образец растворяют в азотной кислоте, раствор разбавляют и распыляют в пламени ацетилен-воздух, измеряя абсорбцию при длине волны 248,3 или 248,8 нм [9]. Методом ААС также определяют никель в кобальте при концентрации от 0,001 до 0,6 % (по массе), растворяя пробу в азотной кислоте и проводя абсорбцию в пламени ацетилен-воздух при длине волны 232,0 или 231,1 нм [10]. Метод ААС позволяет выполнять анализ, минуя стадии длительной пробоподготовки, однако данным методом можно определять одновременно только один элемент.

Методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) возможно одновременно определять несколько элементов. В методике [11] выполнено определение содержания десяти элементов (Al, Fe, Cd, Si, Mg, Mn, Cu, Ni, P, Zn) в кобальте. Метод основан на возбуждении спектра индуктивно связанной плазмой с последующей регистрацией излучения спектральных линий фотоэлектрическим способом. При проведении анализа используют зависимость интенсивностей спектральных линий элементов от их массовых долей в пробе. Пробу предварительно растворяют в смеси соляной и азотной кислот. Основными недостатками данного метода является необходимость проведения длительной и трудоемкой пробоподготовки, а также наличие большого количества спектральных интерференций (наложений). В данном стандарте [11] также описано определение 18 элементов (Al, Bi, Fe, Cd, Ca, Si, Mg, Mn, Cu, As, Ni, Sn, Pb, Se, Sb, P, Cr, Zn) методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии. Метод измерения основан на возбуждении спектра в дуге постоянного тока с последующей регистрацией излучения спектральных линий фотографическим или фотоэлектрическим способом. Главным недостатком данного метода является необходимость перевода пробы в оксидную форму.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) позволяет одновременно определять большое число элементов в широких диапазонах концентраций. Данный метод основан на измерении спектров испускаемого анализируемым веществом характеристического рентгеновского излучения, возникающего вследствие электронных переходов между внутренними электронными уровнями атома, из-за чего количество линий в спектре, и, как следствие, возможных спектральных наложений значительно меньше,

чем в методе ИСП-АЭС [12]. Однако основным недостатком метода РФА остается матричный эффект – влияние на интенсивность характеристического рентгеновского излучения одного элемента присутствия других элементов [13]. Поэтому чаще всего методом РФА проводят анализ с использованием стандартных образцов (СО) состава анализируемого материала с последующей коррекцией полученных градуировочных зависимостей, а при отсутствии СО применяют способ фундаментальных параметров [14], методика которого включена в программное обеспечение всех современных рентгенофлуоресцентных спектрометров.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование возможности определения Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в образцах катодов марки СДП-6 на основе кобальта и Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катодах марок СДП-1 и АЖ8 на никелевой основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии путем получения градуировочных зависимостей с их последующей коррекцией, а также с использованием способа фундаментальных параметров.

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

Материалы и методы

В данной работе использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр марки S8 TIGER (фирма BRUKER AXS, Германия). Для достижения максимальных аналитических сигналов определяемых элементов выполняли автоматическую настройку параметров работы прибора в соответствии со стандартной процедурой подготовки прибора, заданной производителем (табл. 1).

Таблица 1

Параметры настройки прибора

Параметр прибора	Значение параметра
Напряжение высоковольтного генератора, кВ	Легкие элементы (<26 (Fe)): 30 Тяжелые элементы (>26 (Fe)): 60
Ток высоковольтного генератора, мА	Легкие элементы (<26 (Fe)): 80 Тяжелые элементы (>26 (Fe)): 40
Мощность высоковольтного генератора, кВт	4,0
Материал анода рентгеновской трубки	Rh
Кристаллы-анализаторы	LiF 200, LiF 220, XS-Ge-C, PET, XS-CEM, XS-55, XS-B
Коллиматоры, градус	0,23; 0,46; 2,0; 0,12
Коллиматорные маски, мм	34, 28, 18, 5
Детекторы	Проточный пропорциональный счетчик Сцинтилляционный счетчик
Число реплик для образца	10
Экспозиция, с	200

Для работы проточного пропорционального счетчика использовали газовую смесь аргона с 10 % (объемн.) метана. При диспергировании эмиссионного рентгеновского излучения применяли схему Иоганссона.

Для обработки образцов перед анализом использовали отрезной станок Labotom-5 с отрезными кругами диаметром 250 мм и толщиной 1,5 мм типа 60A25. При подготовке поверхности проб применяли плоскошлифовальный станок Herzog HT-350 с абразивными дисками на бумажной основе зернистостью 40 и 80 ед.

Для построения градуировочных зависимостей интенсивностей сигналов от концентрации использовали метод внешних стандартов, которые были аттестованы двумя другими методами.

Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения рентгенофлуоресцентного спектрометра SpectraPLUS.

За результат измерений принимали среднее арифметическое результатов четырех параллельных проб (включая все стадии пробоподготовки).

Для сравнительных испытаний и аттестации стандартных образцов использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Varian 730ES (анализ выполняли из раствора) и масс-спектрометр высокого разрешения с ионизацией в тлеющем разряде Element GD (анализ выполняли с помощью твердого образца).

Исследовали образцы катодов на кобальтовой основе марки СДП-6 (СДП-6-1, СДП-6-2, СДП-6-3, СДП-6-4, СДП-6-5, СДП-6-6) и припои марок СДП-1 (СДП-1-1, СДП-1-2, СДП-1-3, СДП-1-4, СДП-1-5, СДП-1-6) и АЖ8 (АЖ8-1, АЖ8-2, АЖ8-3, АЖ8-4, АЖ8-5, АЖ8-6) на основе никеля.

Результаты и обсуждение

На начальном этапе работы для выбора аналитических линий и проведения качественного анализа получали обзорные рентгенофлуоресцентные спектры образцов катодов марок СДП-6, СДП-1 и АЖ8. В табл. 2 приведены оптимальные аналитические условия для анализа катодов на кобальтовой основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Для всех элементов выбрали аналитические линии, не имеющие наложений с линиями других элементов.

Таблица 2

**Аналитические условия анализа катодов на кобальтовой основе
методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии**

Элемент	Аналитическая линия	Положение максимума пика 2 θ , градус	Режимы работы рентгеновской трубки		Угол раскрытия коллиматора, градус	Тип кристалла-анализатора	Тип счетчика
			напряжение, кВ	ток, мА			
Al	K $_{\alpha}$	58,537	30	135	0,46	PET	Пропорциональный
Cr	K $_{\alpha}$	24,628	60	29	0,23	LiF200	Сцинтилляционный
Cu	K $_{\alpha}$	80,927	60	67	0,23	LiF200	Сцинтилляционный
Fe	K $_{\alpha}$	35,250	60	67	0,46	LiF200	Сцинтилляционный
Ni	K $_{\beta}$	76,809	60	67	0,23	LiF200	Сцинтилляционный
Si	K $_{\alpha}$	12,495	30	135	0,46	PET	Пропорциональный
Y	K $_{\alpha}$	101,395	60	56	0,23	LiF220	Сцинтилляционный

В табл. 3 приведены оптимальные аналитические условия для анализа катодов на никелевой основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с учетом возможных спектральных интерференций (наложений) аналитических линий друг на друга.

Таким образом, подобраны условия и параметры настроек прибора для анализа катодов марок СДП-6, СДП-1 и АЖ8 методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Таблица 3

**Аналитические условия анализа катодов на никелевой основе
методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии**

Элемент	Аналитическая линия	Положение максимума пика 2θ , градус	Режимы работы рентгеновской трубки		Угол раскрытия коллиматора, градус	Тип кристалла-анализатора	Тип счетчика
			напряжение, кВ	ток, мА			
Al	K_{α}	58,537	55	110	0,58	PET	Пропорциональный
Cr	K_{β}	49,294	65	85	0,28	LiF200	Сцинтилляционный
Cu	K_{α}	80,927	70	95	0,54	LiF200	Сцинтилляционный
Fe	K_{α}	35,250	25	40	0,32	LiF200	Сцинтилляционный
W	K_{β}	76,809	30	55	0,18	LiF200	Сцинтилляционный
Si	K_{α}	12,495	30	50	0,45	PET	Пропорциональный
Y	K_{α}	101,395	85	69	0,23	LiF220	Сцинтилляционный
Ta	K_{α}	68,294	70	25	0,27	LiF220	Сцинтилляционный
Hf	K_{α}	52,328	80	44	0,31	PET	Пропорциональный

Построение градуировочных зависимостей

На следующем этапе работы после анализа пяти образцов катодов марки СДП-6 (СДП-6-1, СДП-6-2, СДП-6-3, СДП-6-4, СДП-6-5) методом РФА построили градуировочные зависимости для всех искомых элементов. Содержание элементов в данных образцах предварительно устанавливали методами ИСП-АЭС и масс-спектрометрией высокого разрешения с тлеющим разрядом. В табл. 4 представлены параметры найденных зависимостей в виде линейных функций, имеющих общее уравнение: $C = a + b \cdot I$, где C – концентрация элемента в образце; I – интенсивность рентгеновской флуоресценции (аналитической линии); a и b – коэффициенты линейной регрессии. Рассчитывали также коэффициенты корреляции r , характеризующие близость полученных экспериментальных точек к рассчитанной прямой (для идеального варианта $r = 1$) и дисперсию регрессионной функции s^2 [15].

Таблица 4

**Параметры градуировочных зависимостей концентрации элементов
от интенсивности рентгеновской флуоресценции для катодов марки СДП-6**

Элемент	a	b	r	s^2
Al	2,57	0,0023	0,62	5,9
Cr	8,35	0,0074	0,58	3,4
Cu	10,08	0,0088	0,52	11,1
Fe	21,08	0,00098	0,85	8,3
Ni	15,32	0,0056	0,66	9,2
Si	30,51	0,0081	0,50	12,5
Y	25,93	0,0032	0,70	14,9

Полученные значения коэффициентов корреляции и дисперсии свидетельствуют о нелинейном характере рассчитанных градуировочных зависимостей из-за сильного межэлементного (матричного) влияния и невозможности их использования при количественном элементном анализе. Таким образом, при расчете концентрации каждого

элемента необходимо учитывать не только интенсивность аналитической линии данного элемента, но и интенсивности линий других (мешающих) элементов. В большинстве случаев для решения данной проблемы используют уравнения множественной регрессии имеющие общий вид

$$C_A = a_{0A} + \sum_{j=1}^n a_j I_j + \sum_{i=1, j=1, i \neq j}^n a_{ji} I_i I_j + \sum_{j=1}^n a_{ji} I_j^2,$$

где C_A – концентрация определяемого элемента; a_{0A} , a_j , a_{ji} – корректирующие коэффициенты; I_i , I_j – интенсивность рентгеновской флуоресценции определяемого элемента, а также всех мешающих элементов соответственно.

Корректирующие коэффициенты подобрали с использованием программного обеспечения рентгенофлуоресцентного спектрометра с учетом интенсивностей линий всех элементов [15]. Получены следующие уравнения множественной регрессии:

$$\begin{aligned} C_{Al} &= -2,68 + 4,28 \cdot I_{Al} + 6,8 \cdot 10^{-4} I_{Al}^2 + 8,3 \cdot 10^{-1} I_{Co} + 1,8 \cdot 10^{-4} I_{Al} I_{Co} + 2,1 \cdot 10^{-4} I_{Co}^2; \\ C_{Cr} &= 5,83 + 10,43 \cdot I_{Cr} - 7,9 \cdot 10^{-3} I_{Cr}^2 + 5,0 \cdot 10^{-2} I_{Co} - 2,2 \cdot 10^{-4} I_{Cr} I_{Co} + 3,4 \cdot 10^{-3} I_{Co}^2; \\ C_{Cu} &= -2,05 + 38,12 \cdot I_{Cu} + 2,7 \cdot 10^{-4} I_{Cu}^2 + 7,6 \cdot 10^{-2} I_{Co} + 8,3 \cdot 10^{-2} I_{Cu} I_{Co} - 1,3 \cdot 10^{-4} I_{Co}^2 + 6,0 \cdot I_{Fe}^2; \\ C_{Fe} &= 9,21 + 13,30 \cdot I_{Fe} + 3,3 \cdot 10^{-2} I_{Fe}^2 - 3,8 \cdot 10^{-2} I_{Co} + 6,7 \cdot 10^{-3} I_{Fe} I_{Co} - 9,3 \cdot 10^{-5} I_{Co}^2; \\ C_{Ni} &= 4,09 + 31,88 \cdot I_{Ni} - 7,0 \cdot 10^{-5} I_{Ni}^2 + 8,0 \cdot 10^{-2} I_{Co} + 9,3 \cdot 10^{-5} I_{Ni} I_{Co} + 1,2 \cdot 10^{-3} I_{Co}^2; \\ C_{Si} &= 8,71 + 2,46 \cdot I_{Si} + 3,8 \cdot 10^{-3} I_{Si}^2 + 3,7 \cdot 10^{-4} I_{Co} - 8,0 \cdot 10^{-4} I_{Si} I_{Co} + 7,7 \cdot 10^{-3} I_{Co}^2; \\ C_Y &= 0,69 + 8,31 \cdot I_Y - 6,2 \cdot 10^{-4} I_Y^2 - 8,0 \cdot 10^{-3} I_{Co} + 6,2 \cdot 10^{-4} I_Y I_{Co} + 5,1 \cdot 10^{-4} I_{Co}^2. \end{aligned}$$

Как видно из приведенных уравнений, концентрация определяемого элемента зависит не только от интенсивности рентгеновской флуоресценции данного элемента в линейной и квадратичной зависимости, но и от интенсивности основы (матрицы) – кобальта, а для меди – от интенсивности железа.

Аналогичные зависимости получены для катодов марок СДП-1 и АЖ8 на никелевой основе.

Анализ катода марки СДП-6 методом РФА

Далее проводили определение Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в образце производственной плавки катода марки СДП-6 методом РФА с применением градуировочной зависимости, скорректированной градуировочной зависимости и метода фундаментальных параметров (табл. 5).

Таблица 5

Результаты определения Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в катоде марки СДП-6 методом РФА с применением градуировочной зависимости, скорректированной градуировочной зависимости и метода фундаментальных параметров (n = 4, P = 0,95)

Элемент	Содержание элемента, % (по массе), определенное			
	по градуировочной зависимости	по скорректированной градуировочной зависимости	способом фундаментальных параметров	по аттестованному значению
Al	8,2±0,1	11,3±0,4*	10,3±0,2	11,2±0,3
Cr	6,68±0,09	22,7±0,6	22,8±0,3	22,9±0,4
Cu	0,85±0,04	0,025±0,002	0,057±0,008	0,023±0,002
Fe	0,021±0,002	0,17±0,02	0,18±0,02	0,17±0,02
Ni	1,17±0,05	7,3±0,1	5,34±0,08	7,2±0,1
Si	1,56±0,09	0,059±0,008	0,56±0,06	0,061±0,006
Y	0,042±0,006	0,39±0,05	1,8±0,1	0,35±0,04

* Выделены результаты, удовлетворяющие условию точности.

Как видно из данных табл. 5, использование скорректированных градуировочных зависимостей (уравнения множественной регрессии) позволяет получить точное значение содержания для всех элементов (аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения).

В безэталонном способе фундаментальных параметров используется теоретически рассчитываемая прямая зависимость интенсивности линии рентгеновской флуоресценции конкретного элемента от его концентрации с учетом всех возможных параметров (уравнение Блохина–Шермана [15]). В данной работе этот способ расчета концентраций реализован с помощью программного обеспечения рентгенофлуоресцентного спектрометра с учетом интенсивностей линий всех элементов. Точные результаты получены только для хрома и железа (табл. 5), что, по-видимому, связано с наличием в анализируемом образце неопределяемых элементов.

Таким образом, для определения Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в катоде марки СДП-6 методом РФА необходимо использовать скорректированные градуировочные зависимости (уравнения множественной регрессии), полученные с применением СО состава кобальтовых катодов.

Анализ катодов марок СДП-1 и АЖ8 методом РФА

Далее проводили определение Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в образцах производственных плавок катодов марок СДП-1 и АЖ8 методом РФА с применением градуировочной зависимости, скорректированной градуировочной зависимости и метода фундаментальных параметров (табл. 6 и 7).

Точные результаты, когда аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения, получены для всех элементов только при использовании скорректированных градуировочных зависимостей – уравнений множественной регрессии. Для безэталонного метода точные результаты достигнуты для вольфрама.

Таким образом, для определения Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катодах марок СДП-1 и АЖ8 методом РФА необходимо использовать скорректированные градуировочные зависимости (уравнения множественной регрессии), полученные с применением стандартных образцов состава никелевых катодов.

Таблица 6

Результаты определения Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катоде марки СДП-1 методом РФА с применением градуировочной зависимости, скорректированной градуировочной зависимости и метода фундаментальных параметров (n = 4, P = 0,95)

Элемент	Содержание элемента, % (по массе), определенное			
	по градуировочной зависимости	по скорректированной градуировочной зависимости	способом фундаментальных параметров	по аттестованному значению
Al	0,98±0,05	10,8±0,3*	5,2±0,7	10,6±0,3
Cr	6,32±0,08	18,2±0,7	13,3±0,7	18,0±0,5
Cu	1,03±0,05	0,85±0,08	0,74±0,06	0,81±0,07
Fe	0,85±0,04	0,10±0,01	0,20±0,02	0,10±0,01
W	5,23±0,08	3,25±0,09	3,23±0,05	3,20±0,07
Si	1,32±0,07	0,28±0,02	0,58±0,08	0,26±0,02
Ta	1,08±0,07	1,87±0,07	3,23±0,05	1,81±0,04
Hf	2,98±0,07	4,58±0,09	0,32±0,08	4,61±0,08

* Выделены результаты, удовлетворяющие условию точности.

**Результаты определения Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катоде марки АЖ8
методом РФА с применением градуировочной зависимости, скорректированной
градуировочной зависимости и метода фундаментальных параметров (n = 4, P = 0,95)**

Элемент	Содержание элемента, % (по массе), определенное			
	по градуировочной зависимости	по скорректированной градуировочной зависимости	способом фундаментальных параметров	по аттестованному значению
Al	1,65±0,09	0,75±0,06*	0,36±0,08	0,72±0,04
Cr	1,05±0,08	12,1±0,5	10,3±0,4	11,9±0,4
Cu	0,36±0,08	0,21±0,02	0,85±0,06	0,23±0,02
Fe	5,28±0,09	0,75±0,06	0,87±0,03	0,70±0,06
W	15,2±0,1	8,21±0,07	8,29±0,09	8,25±0,06
Si	2,36±0,09	0,54±0,04	0,36±0,07	0,59±0,05
Ta	2,87±0,04	0,44±0,08	8,03±0,04	0,41±0,08
Hf	1,05±0,09	2,74±0,09	1,82±0,07	2,79±0,09

* Выделены результаты, удовлетворяющие условию точности.

Заключения

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- для контроля качества защитных, антикоррозионных покрытий, в частности определения Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si и Y в катодах марки СДП-6 на основе кобальта и Al, Cr, Cu, Fe, W, Si, Ta, Hf и Y в катодах марок СДП-1 и АЖ8 на никелевой основе, наиболее подходящим является метод РФА;
- метод РФА позволяет одинаково эффективно проводить химический анализ как готовой продукции, так осуществлять контроль в ходе плавки материала;
- для проведения точного анализа необходимо использовать скорректированные градуировочные зависимости (уравнения множественной регрессии), полученные с применением СО состава припоя;
- безэталоный способ фундаментальных параметров подходит для определения только части элементов: хрома и железа – в катоде марки СДП-6 и вольфрама – в катодах марок СДП-1 и АЖ8;
- правильность полученных результатов подтверждена сравнительным анализом методами ИСП-АЭС и масс-спектрометрией высокого разрешения с тлеющим разрядом.

Библиографический список

1. 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.
2. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
3. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Ионно-плазменная технология: перспективные процессы, покрытия, оборудование // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 39–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.
4. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Косьмин А.А. Ионно-плазменные покрытия для защиты лопаток промышленных турбин от сульфидно-оксидной коррозии // Наука и техника в газовой промышленности. 2010. № 3. С. 61–68.
5. Фарафонов Д.П., Лещев Н.Е., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Артеменко Н.И. Абразивно-износостойкие материалы для уплотнений проточной части ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 67–74. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-67-74.

6. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // Компетентность. 2017. № 2. С. 40–46.
7. ГОСТ 13047.10–2014. Никель. Кобальт. Методы определения меди. М.: Стандартиформ, 2015. С. 2–4.
8. ГОСТ 13047.8–2014. Никель. Кобальт. Методы определения кремния. М.: Стандартиформ, 2015. С. 1–4.
9. ГОСТ 13047.17–2014. Никель. Кобальт. Методы определения железа. М.: Стандартиформ, 2015. С. 4–6.
10. ГОСТ 13047.5–2014. Никель. Кобальт. Методы определения никеля в кобальте. М.: Стандартиформ, 2015. С. 4–6.
11. ГОСТ 8776–2010. Кобальт. Методы химико-атомно-эмисионного спектрального анализа. М.: Стандартиформ, 2011. С. 12–18.
12. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1959. 388 с.
13. Handbook of x-ray spectrometry / ed. by R.E. Van Grieken, A.A. Marcowicz. 2nd ed., revised and expanded. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 2001. P. 14–56.
14. Criss J.W., Birks L.S. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry. Empirical coefficients vs. fundamental parameters // Analytical Chemistry. 1968. Vol. 40. P. 1080–1086.
15. Машин Н.И., Лебедева Р.В., Туманова А.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ систем Ni–Fe–Mn–Cr // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 2. С. 160–164.

УДК 929(092)

Н.С. Китаева¹, Ю.М. Ширякина¹, Р.Р. Мухаметов¹, Р.О. Шитов¹

НИКОЛАЙ СЕМЕНОВИЧ ЛЕЗНОВ: БИОГРАФИЯ И ВКЛАД В РАЗВИТИЕ НАУКИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-112-124

Рассмотрены основные этапы жизненного пути доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, крупного специалиста в области создания и внедрения в промышленность полимеров для новых авиационных материалов – Николая Семеновича Лезнова (17.12.1904–25.06.1984). Проанализированы и описаны научные труды и достижения основателя лаборатории синтеза полимеров, связующих для неметаллических материалов и специальных жидкостей, а также физико-химические исследования полимерных материалов ВИАМ.

Ключевые слова: полиорганосилоксаны, полиэтилсилоксаны, кремнийорганические связующие, эпоксидные связующие, полиимидные связующие, авиационная промышленность.

N.S. Kitaeva¹, Yu.M. Shiryakina¹, R.R. Mukhametov¹, R.O. Shitov¹

NIKOLAY SEMENOVICH LEZNOV: BIOGRAPHY AND CONTRIBUTION TO THE DEVELOPMENT OF SCIENCE

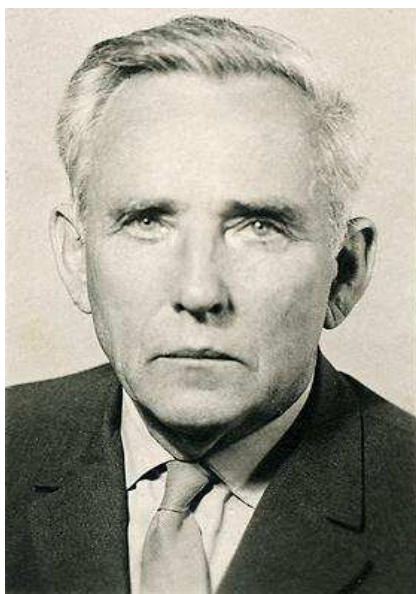
The main life stages of a doctor of technical sciences, professor, honored worker of science and technology of the RSFSR, a major specialist in the field of creation and implementation of polymers for new aviation materials, whose name was Nikolai Semenovich Leznov (12/17/1904–06/25/1984), were considered. The scientific works and achievements of the founder of the laboratory for the synthesis of polymers, binders for non-metallic materials, special liquids and physical and chemical studies of polymer materials of VIAM were analyzed and described.

Keywords: polyorganosiloxanes, polyethylsiloxanes, organosilicon binders, epoxy binders, polyimide binders, aviation industry.

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

Инновационное развитие России тесно связано с успехами и достижениями больших государственных научных центров благодаря их стремлению всегда быть в авангарде научных разработок [1–7]. Одним из таких центров является ФГУП «ВИАМ», интеллектуальный ресурс которого на протяжении всей истории его существования имел определяющее значение для эффективной и качественной работы предприятия [8]. Безусловно, ФГУП «ВИАМ» – это прежде всего талантливые люди, являющиеся примером для многих поколений ученых как в нравственном аспекте, так и в научно-исследовательской деятельности. Именно таким был Николай Семенович Лезнов – доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, крупный специалист в области создания и внедрения в промышленность полимеров для новых авиационных материалов.



Николай Семенович Лезнов
4(17).12.1904 – 25.06.1984

Родился в г. Ельце Орловской губернии в семье железнодорожного служащего Семена Васильевича Лезнова и его жены Прасковьи Прокофьевны. У него было три сестры, чьи профессии в будущем тесно связаны с медициной и химией.



Александра Семеновна, врач
(1901–1947)



Варвара Семеновна, врач
(1902–1982)



Надежда Семеновна, химик
(1907–1978)

Сестры Николая Семеновича Лезнова

В 1922 г. Николай окончил школу II ступени в г. Ельце.

Учебу в школе Николай совмещал с работой в продовольственном комитете при железнодорожной станции Елец.

В 1922 г. Н.С. Лезнов был откомандирован Калужским губпрофсоветом на учебу в Императорский Константиновский межевой институт в Москве, после расформирования которого он в 1923 г. переходит в Институт народного хозяйства им. К. Маркса (ныне Российская экономическая академия им. Г.В. Плеханова). Однако в связи с тем, что курс средней школы им не был пройден, институт пришлось оставить. В 1927–1928 гг. Николай самостоятельно осваивает курс средней школы.



Второе приходское училище (Николай Лезнов рядом с учительницей справа).
г. Елец, 13 мая 1914 г. Фотография Р.Л. Кунце

В 1929 г. по дополнительному приему в химические вузы Н.С. Лезнов был зачислен на первый курс Уральского политехнического института (г. Свердловск), откуда осенью того же года переведен в Московское высшее техническое училище (МВТУ; ныне Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана) на химический факультет.

В 1930 г. в связи с реорганизацией МВТУ переведен в Московский химико-технологический институт (МХТИ) им. Д.И. Менделеева (ныне Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева), который закончил в 1932 г., получив специальность «инженер-технолог анилино-красочной промышленности».

После окончания института Н.С. Лезнов работал в ряде организаций (опытный завод Министерства химической промышленности СССР, Главное управление анилиновой промышленности Наркомата химической промышленности СССР и др.), а также преподавал в МХТИ им. Д.И. Менделеева, на химическом факультете Всесоюзной промышленной академии им. Л. Кагановича Наркомата тяжелого машиностроения СССР, во Всесоюзной школе техников.

Осенью 1941 г. Николай Семенович был мобилизован в армию, в ноябре 1941 г. демобилизован и направлен на работу на химический завод, откуда в сентябре 1943 г. отозван в Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей (НИИОПик).



Николай Семенович Лезнов во время Великой Отечественной войны

В том же военном 1943 г. Н.С. Лезнов поступил на работу во Всесоюзный научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ), где трудился старшим инженером, младшим научным сотрудником (1946 г.), старшим научным сотрудником (1947 г.), начальником отдела (1956 г.), начальником лаборатории № 25 (1959 г.), начальником сектора (1970 г.).

В 1947 г. в ученом совете Московского института химического машиностроения (МИХМ; ныне Московский государственный университет инженерной экологии в составе Московского политехнического университета) Н.С. Лезнов защитил кандидатскую диссертацию на тему «Синтез триаллиловых эфиров трехосновных кислот и полимеризация их» и ему была присвоена ученая степень кандидата технических наук.

В послевоенное время в период интенсивного развития гражданской и военной авиации существенно увеличился спрос на полимеры, способные работать при высоких температурах, а также обладающие рядом специальных свойств [9, 10].

Первой задачей, за решение которой взялся высокоэрудированный и накопивший к этому времени большой опыт научно-исследовательской работы Н.С. Лезнов, было создание жидкостей и масел, характеризующихся низкими ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурами застывания, невысоким температурным коэффициентом вязкости и рядом специфических свойств, для применения в гидравлических системах новых самолетов. Эта работа имела очень важное значение, ее выполнение проходило под строгим контролем Министерства авиационной промышленности.

Исходя из предпосылки, что подобным комплексом свойств могут обладать полиорганосилоксаны с обрамлением в виде этильных групп, объектом исследований Н.С. Лезнова стали полидиэтилсилоксаны (ПЭС).

Основным исходным сырьем для синтеза ПЭС был выбран диэтилдиэтоксисилан (ДЭДЭОС) и его смеси с триэтилэтоксисиланом (ТЭЭОС). Программа работ предусматривала исследование реакций образования полидиалкил(алкилфенил)силоксанов из диалкил(алкилфенил)диэтоксисиланов и разработку промышленного способа производства полиорганосилоксановых жидкостей.

К этому времени из научно-технической литературы был известен лишь один способ получения ПЭС – путем водного гидролиза диалкилдиэтоксисиланов. Проведенные Н.С. Лезновым и его коллегами исследования показали, что при гидролизе ДЭДЭОС водой и водными растворами кислот образуется смесь циклических и линейных ПЭС.

Присутствие на концах линейных молекул функциональных $-\text{OH}$ - и $-\text{OC}_2\text{H}_5$ -групп в составе полученных жидкостей снижает термическую и химическую стабильность последних. Полного устранения $-\text{OC}_2\text{H}_5$ -групп достичь не удастся, так как их активность к гидролизу по мере увеличения длины молекул уменьшается и для его осуществления требуется более жесткое воздействие, чем воздействие водного раствора кислоты.

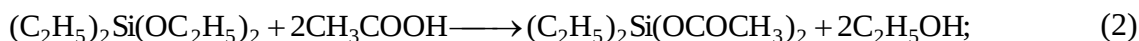
Для придания стабильности жидкостям, полученным при водно-кислотном гидролизе ДЭДЭОС, их обрабатывали концентрированной серной кислотой. При этом выяснили, что наряду с полным или частичным устранением оксигрупп, в зависимости от количественного соотношения реагентов, могут быть полностью устранены этоксигруппы в виде этилсерной кислоты. Выдвинуто предположение, что прямое взаимодействие с серной кислотой приведет к образованию ПЭС, свободных от функциональных групп, благодаря проведению реакции практически в безводной среде и дегидратирующему действию серной и образующейся этилсерной кислот согласно следующей схеме:



Проведенные эксперименты полностью подтвердили это предположение. Установлено влияние соотношения исходных реагентов, температуры, концентрации кислоты, продолжительности процесса и выбранного растворителя на выход полученных ПЭС, а также на их качественный и фракционный составы. Исследованы реакции ДЭДЭОС с другими кислотами: фосфорной, борной, рядом монокарбоновых (муравьиной, уксусной, пропионовой, н-масляной и хлоруксусной) и дикарбоновых кислот (щавелевой, янтарной, малеиновой и адипиновой), а также со многими альдегидами, фенолом, эпихлоргидрином и гликолями типа хлоральгидрата.

Для взаимодействия ДЭДЭОС с уксусной кислотой Н.С. Лезнов предложил следующую схему, состоящую из двух стадий:

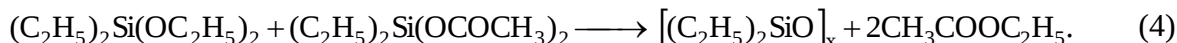
– первая стадия проходит с расщеплением Si–O-связи и образованием промежуточного соединения – диэтилдиацетоксисилана (ДЭДАС):



– вторая стадия проходит с расщеплением C–O-связи:



Выдвинуто также предположение, что образование ПЭС на второй стадии может быть результатом гетерофункциональной конденсации непосредственно из ДЭДЭОС и образующегося на первой стадии ДЭДАС:



Установлено, что введение в реакционную смесь 0,1–0,2 % (по массе) серной кислоты приводит к резкому увеличению скорости реакции; при этом разница в длительности процесса, зависящей от силы карбоновой кислоты, сводится к минимуму. Одновременное введение указанного катализатора позволяет снизить избыток кислоты, необходимый для предупреждения образования полимеров, содержащих в макромолекуле этоксигруппы [11].

Из уравнения (3) видно, что при действии спиртов на ДЭДАС должны получаться уксусноэтиловые эфиры соответствующих спиртов и ПЭС. Действительно, при действии осушенных метанола или этанола на ДЭДАС получены соответствующие алкилацетаты и ПЭС. Последние содержали 3–5 % алкоксигрупп. Это указывает на то, что наряду с расщеплением связи C–O в ДЭДАС под действием спирта, приводящим к образованию эфира уксусной кислоты и ПЭС, свободных от этоксигрупп, происходит разрыв по Si–O-связи, в результате которого образуются этоксипроизводные и уксусная кислота. Последующее омыление этоксигрупп разбавленным раствором уксусной кислоты приводит к получению ПЭС, содержащих этоксигруппы.

В результате проведенных Н.С. Лезновым и его коллегами исследований [12–16] получены следующие результаты:

– изучено взаимодействие ДЭДЭОС с водой, водными растворами кислот, концентрированными минеральными кислотами, моно- и дикарбоновыми кислотами, альдегидами, фенолом и гликолями;

– установлено, что ПЭС, свободные от функциональных групп, могут быть получены при реакциях ДЭДЭОС с минеральными и карбоновыми кислотами. Показана зависимость качественного и фракционного составов ПЭС от природы действующего вещества и условий реакции;

- изучены реакции перегруппировок ПЭС, позволяющие изменять их качественный и фракционный составы;
- предложен механизм реакции ДЭДЭОС с карбоновыми кислотами;
- найден способ получения гексаалкилполифенилалкилсилоксанов, основанный на реакции фенилэтилдиэтоксисилана с триалкилсилилфосфатом;
- исследованы физико-химические и технические свойства синтезированных жидкостей и их смесей с минеральными маслами и показана зависимость их характеристик от состава и строения. Индивидуальные олигомерные соединения линейного и циклического строения (с $n = 3-8$) выделены путем многократного фракционирования смеси полимеров, полученных перегруппировкой циклических ПЭС в присутствии гексаэтилдисилоксана под влиянием серной кислоты. Исследованы их (индивидуальных олигомерных соединений) температуры застывания, плотности, коэффициенты преломления, зависимость вязкости от температуры в интервале от -70 до $+50$ °С, упругость паров и др.

Следует отметить, что во время проведения работ в распоряжении исследователей не было современных методов – таких как гель-проникающая хроматография и метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Как известно, профессор Гарвардского университета Э.М. Перселл приблизительно в это же время только открыл принцип ЯМР в жидкостях и твердых телах и разработал прибор для изучения структуры вещества, за что и получил вместе с Ф. Блохом в 1952 г. Нобелевскую премию по физике [17].

Таким образом, в результате проведенных Н.С. Лезновым исследований получены новые реакции образования полидиорганосилоксанов, необходимые при выборе способа производства ПЭС-жидкостей и внедрения его в промышленность.

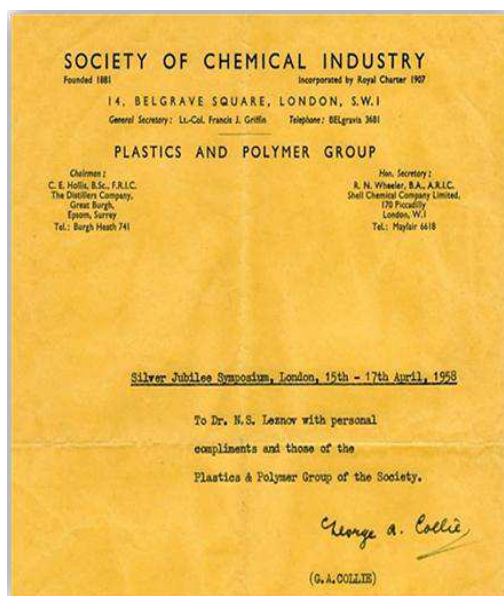
Исследования свойств синтезированных жидкостей, сведения о которых на тот момент в мировой научно-технической литературе и практике отсутствовали, способствовали выбору областей применения ПЭС в технике.

В 1947–1955 гг. Н.С. Лезновым разработаны и внедрены в промышленность 22 марки полиэтилсилоксановых жидкостей, нашедших широкое применение в авиационной и других отраслях промышленности.

За эту работу Николай Семенович с коллегами К.А. Андриановым и Л.А. Сабун в 1950 г. удостоен Сталинской премии 3-й степени.

В 1953 г. он был прикомандирован в докторантуру Института нефти АН СССР (ныне Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН), где в 1955–1956 гг. выполнил докторскую диссертацию на тему «Изучение реакции образования полиорганосилоксановых жидкостей из алкил(алкиларил)этоксисиланов и разработка промышленного метода производства» (научный консультант – академик А.В. Топчиев). Защита диссертации с присуждением Н.С. Лезнову ученой степени доктора технических наук состоялась 29 марта 1956 г. [18].

Следует отметить, что по сложившейся в те годы практике, как у нас в стране, так и за рубежом, значимые работы по высокотермостойким полисилоксанам и другим полимерам, представлявшие интерес для разработки материалов авиакосмического применения, не подлежали опубликованию в открытой печати. Поэтому у Николая Семеновича более 50 авторских свидетельств, а работ, опубликованных в открытой печати, немного [19–24] – разрешали публиковать только свойства материалов без упоминания каких-либо деталей. Тем не менее имя Н.С. Лезнова было хорошо известно в кругах специалистов, занимающихся как кремнийорганическими соединениями, так и высокомолекулярными полимерами, поскольку исследователь участвовал в работе многих конференций, в том числе зарубежных.



Приглашение на симпозиум. Лондон, 1958 г.



Н.С. Лезнов с академиком АН СССР, доктором химических наук К.А. Андриановым на конференции в Лондоне в 1958 г.



Группа ученых ВИАМ на совещании по кремнийорганическим соединениям в Академии наук СССР (Н.С. Лезнов слева вверх). 1959 г.

Интерес к высокотермостойким полимерам и потребность в них конструкторов – создателей авиационной техники определили область дальнейших работ Н.С. Лезнова и возглавляемой им с 1959 г. лаборатории в ВИАМ.

В 1955–1965 гг. Н.С. Лезнов разработал уникальный и неизвестный до этого в мировой практике метод получения твердых и жидких кремнийорганических олигомеров разного строения, а также осуществил его промышленное внедрение. Данный способ является универсальным, поскольку позволяет вводить практически любые радикалы в обрамление силоксановых цепей.

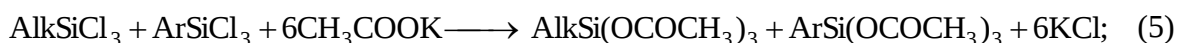
В отличие от продуктов, получаемых методом гидролитической поликонденсации, в таких полиорганосилоксанах сохраняется то соотношение алкильных, арильных, карборанильных и других заместителей при атомах кремния, которое задано соотношением органохлорсиланов в исходной смеси мономеров. Кроме того, возможно получение стабильных при хранении смол с функциональностью от 2,5 до 3,1, в том числе с соотношением C/Si меньше 1, что исключено при методе гидролитической поликонденсации [25–27].

Эти олигоорганосилескквиоксаны представляют собой твердые термореактивные олигомеры («смолы»), сохраняющие физико-химические и технологические свойства при длительном хранении (в течение нескольких лет) и обладающие хорошей растворимостью практически во всех используемых в перерабатывающей промышленности растворителях. Характеризуются среднечисловой молекулярной массой 900–4000 и достаточно узким молекулярно-массовым распределением. Содержат небольшое количество (до 6 % в сумме) гидроксид- и метоксигрупп.

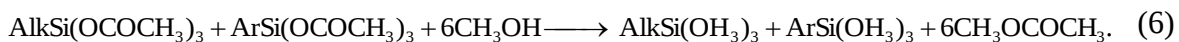
Суть метода Н.С. Лезнова заключается в реакции органохлорсилана или смеси органохлорсиланов с ацетилирующим агентом, которым может быть ацетат калия, уксусный ангидрид или (что хуже) уксусная кислота. Полученные ацетоксипроизводные без выделения из толуольного раствора подвергаются алкоголизу метиловым (реже этиловым) спиртом в контролируемых температурных условиях. Направление реакции зависит от pH среды и задается заранее соотношением исходных реагентов (органохлорсилан и ацетилирующий агент) [28].

Синтез полиалкил(арил)силескквиоксана лестничной структуры включает три основные стадии:

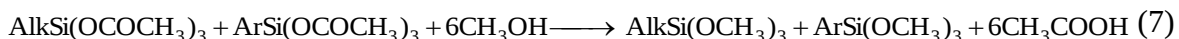
1) ацетилирование алкил- и арилтрихлорсиланов ацетатом калия:



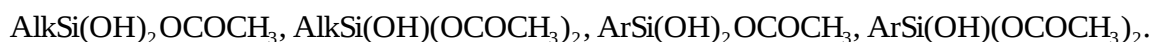
2) алкоголиз ацетоксипроизводных кремния метиловым спиртом, приводящий к образованию алкил- и арилтрисиланов:



Направление реакции алкоголиза зависит от среды. Кислая среда приводит к получению тригидроксисиланов, тогда как при нейтральной среде протекает обменная реакция, приводящая к образованию органо-метоксисиланов:



или продуктов неполного алкоголиза типа



Следовательно, при получении алкил(арил)силескквиоксана на стадии алкоголиза важно постоянно поддерживать pH среды, равный ~2;

3) конденсация тригидроксиалкил- и тригидроксиарилсиланов, протекающая при отгонке толуола, в котором осуществляется синтез. В результате образуется полиалкил(арил)силсексвиоксан лестничного строения. Однако поскольку на стадии алкоголиза формируется некоторое количество продуктов неполного гидролиза, то образуется сополимер лестничного строения, но с дефектной структурой, содержащий в цепи определенное число разветвленных и линейных звеньев.

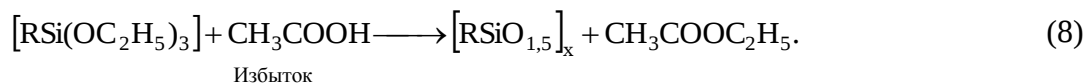
При более высоком рН продуктами реакций являются жидкие смеси линейных и циклических олигоалкил(арил)силоксанов с $n = 2-10$, содержащие не менее одной алкоксигруппы при каждом атоме кремния. Эти олигомеры благодаря их низкой вязкости и большому количеству метоксильных групп нашли применение в качестве структурирующих агентов при вулканизации полидиалкил(арил)силоксановых герметиков и компаундов холодного отверждения, а также в качестве активных разбавителей кремнийорганических смол (связующие К-9-70, БК-9-0 и др.) [29–35].

В 1965–1976 гг. Н.С. Лезнов с коллегами поэтапно организовали промышленное серийное производство твердых смол К-4, К-9, К-10, К-2105, К-81 и К-4, лаков КО-554 и КО-039 на заводе «Кремнийполимер» (г. Запорожье Украинской ССР) с масштабом выпуска до 20 тонн в год, жидких олигомеров К-101-0 и К-9-0, а позднее – опытно-промышленное производство олигокарборансилоксановых смол К-2104, К-2103 и олигомера К-2104-0, содержащих карборановые группировки в обрамлении силоксановых цепей [36].

На основе этих продуктов в ВИАМ создан широкий ряд термостойких авиационных материалов: стеклотекстолиты СК-101, СК-9ФА, СК-9Х, СК-10, СТКМ, СТКМ-С и СК-9-70; клей ВК-2; пресс-материалы ПК-101, ПК-10, ПКО-2-2-6, ПКО-2-2-7, ПКО-2-2-8, ПКО-2-2-9 и ПКО-2-2-10; герметики ВГФ-4-10 и ВГФ-7-10; компаунд ВИКСИНТ ППК-21; уплотнительный материал 18ВК-2Г и др.).

Путем химической модификации разработанных полиорганосилоксанов органическими и элементоорганическими полимерами созданы связующие К-9-Э, КАН-9, БК-9-0 и др. для стеклопластиков и клеев, а на основе модифицированных связующих – стеклопластики СКАН-9, СК-9Х и СК-9ХК; пресс-материал АК-9Ф; клеи ВК-6, ВК-8, ВК-38, ВК-48, ВК-48М, ВК-54 и ВК-54М; грунтовочное покрытие КО-0140; напыляемые эрозионностойкие покрытия ВТЗ-80, ВТЗ-87 и ВТЗ-9.

В развитие возможностей метода Н.С. Лезнова в 1982–1989 гг. в ВИАМ совместно с ГНИИХТЭОС разработан синтез твердых олигоалкил(арил)силсексвиоксанов (смол) ацидолизом с помощью ледяной уксусной кислоты предварительно этерифицированной смеси органохлорсиланов в присутствии соляной кислоты:



В настоящее время такая модификация метода Н.С. Лезнова активно развивается академиком А.М. Музафаровым под названием «Синтез полиорганосилоксанов в активной среде» [37–41].

Круг научных интересов Н.С. Лезнова не ограничивался только полиорганосилоксанами. Под его руководством Л.И. Волковой и Е.М. Понитковой разработан ряд эпоксидных связующих для стекло-, угле- и органопластиков: связующие ЭДТ-10 и ЭДТ-10П, до сих пор с успехом применяемые в промышленности; связующие смешанного типа К-9-Э, ЭДНМ, 5-211Б, 5-211БН, ЭНФБ, ЭБСМ, ЭДИ-2 и многие другие. Наиболее широкое применение нашли связующие ЭДТ-10 и ЭДТ-10П, которые используются для

изготовления деталей внешнего обвода самолетов, антенных обтекателей, корпусов твердотопливных ракетных двигателей, баллонов и ряда изделий авиационной и других отраслей техники. Связующее ЭДТ-10 получило массовое применение благодаря своей высокой технологичности, позволяющей перерабатывать его в изделия методами пропитки под давлением, мокрой и сухой намотки и по препреговой технологии.

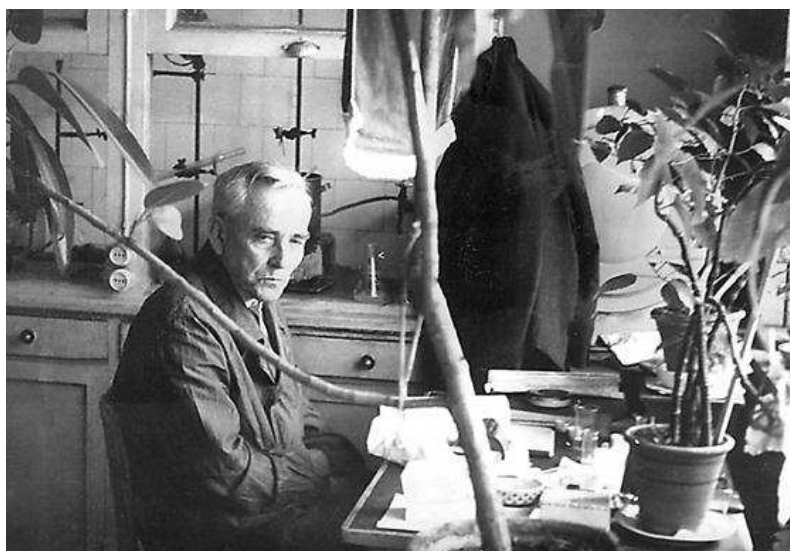
По инициативе и под руководством Николая Семеновича И.Н. Ляминой разработаны высокотермостойкие полиимиды марок ПМДИ и БФДИ и на их основе созданы жесткие негорючие пенопласты марок ППИ-1 и ППИ-2. Пенопласт ППИ-1 использовали в качестве теплозащитного материала на космических летательных аппаратах «Венера-9» и «Венера-10».

На основании работ Н.С. Лезнова разработано не менее 15 наименований материалов теплозащитного и радиотехнического назначения, которые нашли применение в ответственных изделиях ведущих отечественных заводов и конструкторских бюро.

За разработку и изготовление материала марки ПК-10, используемого в конструкциях космического корабля «Восток», Н.С. Лезнову приказом по институту объявлена благодарность.

Николай Семенович вел не только активную научно-исследовательскую, но и педагогическую деятельность. При его непосредственном участии в качестве научного руководителя подготовлены и защищены диссертационные работы сотрудниками ВИАМ и других отраслевых институтов. Много лет Н.С. Лезнов читал курс лекций студентам МХТИ им. Д.И. Менделеева по химии высокомолекулярных соединений на кафедре переработки пластмасс, в котором он также был членом ученого совета. В 1968 г. ему присвоено ученое звание профессора.

Деятельность Н.С. Лезнова высоко оценена. В 1965 г. ему присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР», а в 1966 г. он награжден орденом Ленина. Имеет также медали «За доблестный труд в годы Великой Отечественной войны 1941–1945 гг.», «В память 800-летия Москвы» и «За доблестный труд. В ознаменование 100-летия со дня рождения В.И. Ленина».



Николай Семенович Лезнов за своим рабочим столом. ВИАМ, 1976 г.

Николай Семенович Лезнов обладал такими значимыми для ученого качествами, как эрудиция и способность доводить научные знания до практического применения.

Он был открыт новым идеям и приветствовал инициативу своих сотрудников. Это исключительно добросовестный и принципиальный человек как в научных, так и в общественных вопросах, который не терпел неточности, халтуры и поверхностного отношения к делу. Он даже цветы на своей даче выращивал со свойственным ему научным подходом. С весны и до осени его сотрудники и коллеги уносили домой охапки чудесных и необыкновенных роз, ирисов, тюльпанов, гладиолусов и сирени редчайших сортов.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России // Сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
2. Каблов Е.Н. Россия на рынке интеллектуальных ресурсов // Эксперт. 2015. № 28 (951). С. 48–51.
3. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
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. Курс М.Г., Николаев Е.В., Абрамов Д.В. Натурно-ускоренные испытания металлических и неметаллических материалов: ключевые факторы и специализированные стенды // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1. С. 66–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-66-73.
6. Перов Н.С., Гуляев А.И. О необходимости учета эволюции структуры полимерных композиционных материалов с микрогетерогенной матрицей при прогнозировании срока их службы // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 1. С. 75–85. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-75-85.
7. Перов Н.С. Конструирование полимерных материалов на молекулярных принципах. II. Молекулярная подвижность в сложных сшитых системах // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4. С. 30–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-30-36.
8. 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.
9. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
10. Китаева Н.С., Минаков В.Т., Швец Н.И., Деев И.С., Бабин А.Н., Пониткова Е.М. 50 лет лаборатории «Полимерные связующие для неметаллических материалов и специальные жидкости» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2010. 29 с.
11. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. 699 с.
12. Лезнов Н.С., Сабун Л.А., Андрианов К.А. Полидиэтилсилоксановые жидкости. I. Действие серной кислоты на диэтилдиэтоксисилан и его смеси с триэтилэтоксисиланом // Журнал общей химии. 1959. Т. 29. № 4. С. 1270–1276.
13. Лезнов Н.С., Сабун Л.А., Андрианов К.А. Полидиэтилсилоксановые жидкости. II. Действие фосфорной и борной кислот на диэтилдиэтоксисилан и его смеси с триэтилэтоксисиланом // Журнал общей химии. 1959. Т. 29. № 4. С. 1276–1282.
14. Лезнов Н.С., Сабун Л.А., Андрианов К.А. Полидиэтилсилоксановые жидкости. III. Действие карбоновых кислот на диэтилдиэтоксисилан // Журнал общей химии. 1959. Т. 29. № 5. С. 1508–1514.
15. Лезнов Н.С., Сабун Л.А., Андрианов К.А. Полидиэтилсилоксановые жидкости. IV. Действие альдегидов и ацетона на диэтилдиэтоксисилан // Журнал общей химии. 1959. Т. 29. № 5. С. 1514–1518.

16. Лезнов Н.С., Сабун Л.А., Андрианов К.А. Полидиэтилсилоксановые жидкости. V. К вопросу о механизме реакции диэтилдиэтоксисилана с уксусной кислотой // Журнал общей химии. 1959. Т. 29. № 5. С. 1518–1522.
17. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981. 445 с.
18. Лезнов Н.С. Изучение реакции образования полиорганосилоксановых жидкостей из акил(алкиларил)этоксисиланов и разработка промышленного метода производства: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВИАМ, 1956. 33 с.
19. Клей: а.с. 447425 СССР. № 1876154/23-5; заявл. 19.01.73; опубл. 25.10.74.
20. Герметизирующий состав: а.с. 478855 СССР. № 997215/23-5; заявл. 01.08.68; опубл. 30.07.75.
21. Способ получения фторсилоксанового герметика: а.с. 1811204 СССР. № 1522910/25; заявл. 03.08.70; опубл. 10.10.92.
22. Способ получения оптически прозрачных пространственных полимеров: а.с. 882207 СССР. № 978536/23-05; заявл. 23.11.66; опубл. 14.07.81.
23. Связующее для изготовления крупногабаритных изделий из стеклопластиков на основе эпоксидных смол: а.с. 1688569 СССР. № 4808426/23; заявл. 17.07.64; опубл. 01.07.91.
24. Препрег: а.с. 548039 СССР. № 2315404/05; заявл. 20.01.76; опубл. 28.10.76.
25. Иванов А.П., Чурсова Л.В., Иванов П.В. О метанолизе ацетоксисиланов Лезнова Н.С., Сабун Л.А. и Андрианова К.А. // Тез. докладов XI Андриановской конф. «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение». М.: ИНЭОС РАН, 2010. С. 92.
26. Иванов А.Г., Копылов В.М., Иванова В.Л., Сокольская И.Б., Хазанов И.И. Исследование процесса частичного ацидолиза органотриалкоксисиланов // Тез. докладов XI Андриановской конф. «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение». М.: ИНЭОС РАН, 2010. С. 91.
27. Иванов А.П. Синтез олигоорганосилоксанов алкоголизом органоацетоксисиланов: магистерская дис. М.: МИТХТ им. Ломоносова, 2005. 72 с.
28. Хананашвили Л.М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1998. 528 с.
29. Способ получения полиорганалкоксисиланов: а.с. 274359 СССР. № 1166804/23-5; заявл. 23.06.67; опубл. 24.06.70.
30. Михальский А.И., Киселев Б.А., Никифоров А.В., Тихонова Г.Н., Лезнов Н.С. Термический анализ сшитых полиорганосилоксанов // Пластические массы. 1975. № 9. С. 62–63.
31. Мирошникова И.И., Китаева Н.С., Минаков В.Т. Олигоорганосилоксаны, получаемые в безводной среде. Свойства, строение, возможности модификации, применение // Тез. докладов межотраслевой науч.-техн. конф. «Теплостойкие связующие для неметаллических материалов». М.: ВИАМ, 1987. С. 3–4.
32. Китаева Н.С., Минаков В.Т., Барановская Н.Б., Савенкова А.В. Олигоалкил(арил)-алкоксисилоксаны как структурирующие агенты герметизирующих композиций на основе полидиорганосилоксанов // Авиационные материалы. Новые связующие для композиционных и других неметаллических материалов. М.: ОНТИ ВИАМ, 1981. С. 30–41.
33. Китаева Н.С., Басов А.А., Минаков В.Т. Синтез жидких термореактивных кремнийорганических олигомеров и исследование их свойств // Тез. докладов V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Тбилиси: ОИХФ АН СССР, 1980. С. 273.
34. Савенкова А.В., Барановская Н.Б., Китаева Н.С. Ненаполненные эластомер-олигомерные компаунды повышенной прочности // Тез. докладов V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Тбилиси: ОИХФ АН СССР, 1980. С. 421.
35. Кудишина В.А., Мокшина И.В., Поташова В.Н. Кремнийорганическое олигомерное связующее для композиционных материалов // Авиационные материалы. Новые связующие для композиционных и других неметаллических материалов. М.: ОНТИ ВИАМ, 1983. С. 12–16.
36. Мирошникова И.И., Лезнов Н.С., Минаков В.Т., Басов А.А. Карборансодержащие олигоорганосилоксаны для теплостойких неметаллических материалов // Авиационные материалы. Новые связующие для композиционных и других неметаллических материалов. М.: ОНТИ ВИАМ, 1983. С. 26–30.

37. Иванов А.Г. Управляемая ацидогидролитическая поликонденсация алкокси(органосило)нов и силоксанов: дис. ... канд. хим. наук. М.: ФГУП «ГНИИХТЭОС», 2013. 141 с.
38. Егорова Е.В., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Татарина Е.А., Музафаров А.М. Поликонденсация алкоксисилонов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов // Доклады академии наук. 2009. Т. 424. № 2. С. 200–204.
39. Калинина А.А., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Демченко А.И., Стороженко П.А., Музафаров А.М. Поликонденсация диорганодиалкоксисилонов в активной среде – бесхлорный способ получения полидиорганосилонов // Сб. тез. докладов Шестой Всерос. Каргинской конф. «Полимеры-2014» (Москва, 27–31 янв. 2014 г.): в 2 т. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2014. Т. 1. С. 106.
40. Способ получения линейного полиметилфенилсилоксана с концевыми гидроксильными группами поликонденсацией метилфенилдиалкоксисилана в активной среде: пат. 2456307 Рос. Федерация. № 201110560/04; заявл. 22.03.11; опубл. 20.07.12.
41. Способ получения линейных полидиметилсилоксанов с концевыми гидроксильными группами поликонденсацией диметилалкоксисилонов в активной среде: пат. 2456308 Рос. Федерация. № 2010130782/04; заявл. 23.07.10; опубл. 20.07.12.

РЕШЕНИЕ

**VII ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«РОЛЬ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ СТРАТЕГИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ
РАЗВИТИЯ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ
НА ПЕРИОД ДО 2030 ГОДА»**

28 июня 2021 г.

ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва

В работе VII 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 28 июня 2021 года, 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 следующее:

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».

Отметить основополагающую роль «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» в качестве ключевого документа стратегического планирования в России в части материаловедения.

2. В настоящее время отсутствует политика единого ресурсного обеспечения научной, научно-технической и инновационной деятельности, нарушена преемственность и стадийность выполнения научных проектов, не выработаны системные меры по привлечению инвестиций в научную, научно-техническую и инновационную сферы.

Текущее финансовое обеспечение развития научной, научно-технической и инновационной деятельности в части объема внутренних затрат, динамики количества исследователей и доли расходов в структуре ВВП остается на недостаточном уровне для обеспечения прорывного развития России, определенного Президентом Российской Федерации в национальных целях на период до 2030 года.

В связи с вышеизложенным следует поручить Организационному комитету направить обращение в адрес Минобрнауки России о целесообразности инициирования проработки изменений в Бюджетный кодекс Российской Федерации, предусмотрев раздел бюджетной классификации «Фундаментальные исследования и содействие научно-техническому прогрессу», консолидирующий расходы на науку с выделением отдельной статьи – «опытно-конструкторские работы по созданию конкретных образцов высокотехнологичной продукции».

3. Признать, что межотраслевое взаимодействие научной и научно-технической деятельности, задачи по формированию более эффективной кооперации и интеграции

научной и научно-технической деятельности с инновационной, промышленной и образовательной сферами решаются неудовлетворительными темпами.

Отметить значительные достижения участников конференции по выстраиванию кооперации и широкому вовлечению в научную деятельность промышленных предприятий. Рекомендовать участникам принять активное участие в постановке и реализации мероприятий в рамках Программы стратегического академического лидерства (Приоритет-2030).

Поручить Организационному комитету подготовить обращение в адрес Минобрнауки России о важности значительного вовлечения отраслевых научных и промышленных организаций в процесс формирования тематики программ развития университетов в рамках проекта Приоритет-2030.

4. В Российской Федерации наблюдается радикальное отклонение от общемировой практики в части венчурного финансирования высокорисковых инновационных исследований и разработок.

Венчурными инвестициями, согласно законодательству Российской Федерации, является финансовое обеспечение за счет средств бюджетной системы Российской Федерации, при этом в устоявшейся общемировой практике венчурное финансирование предполагает использование исключительно частных, внебюджетных средств.

Необходимо отметить, что венчурным финансированием в России занимаются созданные государством институты развития, но нормативно-правовая база не позволяет осуществлять венчурное финансирование крупным государственным корпорациям.

Поручить Организационному комитету подготовить обращение в адрес Минобрнауки России о целесообразности разработки соответствующей нормативно-правовой базы, устраняющей возникающие на практике правовые коллизии, предусмотрев комплекс прозрачных механизмов, позволяющих крупным частным компаниям, государственным корпорациям – технологическим лидерам активно использовать инструмент венчурного финансирования.

5. Существующие проблемы трансфера технологий и диверсификации продукции двойного и специального назначения не решены.

Действующая система управления правами на результаты интеллектуальной деятельности (РИД) военного, специального и двойного назначения не отвечает задачам, поставленным Президентом Российской Федерации в части диверсификации производства, и не стимулирует предприятия к ведению хозяйственной деятельности в отношении полученных РИД.

Отметить целесообразность ускорения работ по формированию предложений в рамках Плана-графика подготовки нормативно-правовых актов, необходимых для реализации норм Федерального закона № 456-ФЗ от 22.12.2020.

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками конференции.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Фамилия, имя, отчество	Должность, ученая степень
<i>ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ;</i> e-mail: admin@viam.ru	
Алексеев Андрей Владимирович	Научный сотрудник, к.б.н.
Асташкин Александр Игоревич	Инженер 2 категории
Афанасьев-Ходыкин Александр Николаевич	Начальник сектора
Бабанов Виталий Викторович	Ведущий инженер
Баринов Дмитрий Яковлевич	Инженер 2 категории
Васильев Антон Игоревич	Инженер
Воробьев Никита Николаевич	Инженер
Гусева Марина Александровна	Старший научный сотрудник, к.х.н.
Демин Семен Анатольевич	Ведущий инженер
Дуюнова Виктория Александровна	Начальник Научно-исследовательского отделения, к.т.н.
Загора Артем Григорьевич	Инженер 2 категории
Зуев Андрей Владимирович	Заместитель начальника лаборатории, к.т.н.
Каблов Евгений Николаевич	Генеральный директор, академик РАН
Китаева Наталья Сергеевна	Ведущий инженер
Князев Андрей Вадимович	Ведущий инженер
Козлов Илья Андреевич	Начальник лаборатории, к.т.н.
Кондрашов Станислав Владимирович	Заместитель начальника лаборатории по науке, д.т.н.
Кочетков Алексей Сергеевич	Начальник сектора, к.т.н.
Краев Иван Дмитриевич	Инженер-технолог 1 категории
Ларионов Сергей Александрович	Инженер 1 категории
Макушина Марина Александровна	Инженер
Мельников Андрей Андреевич	Ведущий научный сотрудник, к.т.н.
Мухаметов Рамиль Рифович	Начальник лаборатории, к.т.н.
Никифоров Андрей Александрович	Начальник сектора
Ночовная Надежда Алексеевна	Заместитель начальника лаборатории, д.т.н.
Образцова Елена Петровна	Инженер-технолог
Оглодков Михаил Сергеевич	Заместитель начальника Научно-исследовательского отделения, к.т.н.
Орлов Геннадий Васильевич	Ведущий инженер
Павленко Сергей Александрович	Инженер 2 категории
Панин Павел Васильевич	Ведущий научный сотрудник, к.т.н.
Пахомкин Станислав Игоревич	Ведущий инженер
Петров Павел Сергеевич	Техник 1 категории
Путырский Станислав Владимирович	Заместитель начальника лаборатории
Пыхтин Александр Алексеевич	Кандидат технических наук
Рогалев Алексей Михайлович	Начальник сектора
Свиридов Александр Владимирович	Начальник лаборатории, к.т.н.
Селиванов Андрей Аркадьевич	Начальник лаборатории, к.т.н.
Скупов Алексей Алексеевич	Начальник сектора, к.т.н.
Терехов Иван Владимирович	Старший научный сотрудник, к.х.н.
Ткаченко Евгения Анатольевна	Старший научный сотрудник
Ткачук Анатолий Иванович	Начальник сектора, к.х.н.
Хмелева Ксения Михайловна	Техник
Ходакова Елизавета Александровна	Ведущий инженер
Ширякина Юлия Михайловна	Старший научный сотрудник, к.х.н.
Шитов Роман Олегович	Инженер 2 категории
Шульдешов Евгений Михайлович	Кандидат технических наук
<i>ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН»;</i> e-mail: dir@phyche.ac.ru	
Герасимов Михаил Владимирович	Старший научный сотрудник, к.т.н.

AUTHORS INFORMATION

Authors named	Position, academic degree
FSUE «All-Russian scientific research institute of aviation materials» SSC of RF; e-mail: admin@viam.ru	
Andrey V. Alekseev	Researcher, Candidate of Sciences (Bio.)
Alexander I. Astashkin	Second Category Engineer
Alexander N. Afanasev-Khodykin	Head of Sector
Vitaly V. Babanov	Leading Engineer
Dmitry Ya. Barinov	Second Category Engineer
Anton I. Vasilev	Engineer
Nikita N. Vorobev	Engineer
Marina A. Guseva	Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.)
Semyon A. Demin	Leading Engineer
Victoria A. Duyunova	Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.)
Artem G. Zagora	Second Category Engineer
Andrey V. Zuev	Deputy Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.)
Evgeny N. Kablov	Director General, academician of RAS
Natalya S. Kitaeva	Leading Engineer
Andrey V. Knyazev	Leading Engineer
Ilya A. Kozlov	Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.)
Stanislav V. Kondrashov	Deputy Head of the Laboratory for Science, Doctor of Sciences (Tech.)
Alexey S. Kochetkov	Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.)
Ivan D. Kraev	First category engineer-technologist
Sergey A. Larionov	First Category Engineer
Marina A. Makushina	Engineer
Andrey A. Melnikov	Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.)
Ramil R. Mukhametov	Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.)
Andrey A. Nikiforov	Head of Sector
Nadezhda A. Nochovnaya	Deputy Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Tech.)
Elena P. Obraztsova	Engineer-technologist
Mikhail S. Oglodkov	Deputy Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.)
Gennady V. Orlov	Leading Engineer
Sergey A. Pavlenko	Second Category Engineer
Pavel V. Panin	Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.)
Stanislav I. Pakhomkin	Leading Engineer
Pavel S. Petrov	First Category Technician
Stanislav V. Putyrskiy	Deputy Head of Laboratory
Alexander A. Pykhtin	Candidate of Sciences (Tech.)
Aleksey M. Rogalev	Head of Sector
Alexander V. Sviridov	Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.)
Andrey A. Selivanov	Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.)
Aleksey A. Skupov	Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.)
Ivan V. Terekhov	Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.)
Evgeniya A. Tkachenko	Senior Researcher
Anatoly I. Tkachuk	Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.)
Ksenia M. Khmeleva	Technician
Elizaveta A. Khodakova	Leading Engineer
Yulia M. Shiryakina	Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.)
Roman O. Shitov	Second Category Engineer
Evgeny M. Shuldeshov	Candidate of Sciences (Tech.)
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences; e-mail: dir@phyche.ac.ru	
Mikhail V. Gerasimov	Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.)



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ВИАМ – ВЕДУЩИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР В ОБЛАСТИ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ



- Реализует полный инновационный цикл – от фундаментальных и прикладных исследований до создания высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску материалов нового поколения, полуфабрикатов и уникального технологического оборудования.
- Разрабатывает и поставляет широкую номенклатуру металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов и средств защиты от коррозионных поражений и биоповреждений с возможностью осуществления поставки продукции под контролем ВП МО РФ.

На основании одобренного Президентом Российской Федерации В.В. Путиным принципа создания отрасли малотоннажных производств в материаловедческих НИИ и ГНЦ в ВИАМ создано:

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

- Включает 19 комплексов уникальной стендовой и испытательной базы.
- Проводит более 1000 видов исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, Российским морским регистром судоходства, филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России, признан компанией Snecma группы SAFRAN.
- Включен в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC.



УЛЬЯНОВСКИЙ

НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР



Разработка технологий и производство полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

ГЕЛЕНДЖИКСКИЙ

ЦЕНТР КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ИМ. Г.В. АКИМОВА



Единственный в России соответствующий международным стандартам центр климатических испытаний материалов, средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений при одновременном воздействии нагрузок и коррозионной среды.

ВОСКРЕСЕНСКИЙ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР



Разработка технологий и производство бериллийсодержащих сплавов, полимерных связующих, препрегов, материалов для безэховых камер.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pф; www.viam.ru



ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ВЫСОКОМ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ УРОВНЕ



Производственные
мощности:

30 000 м² углеродных тканей
в год

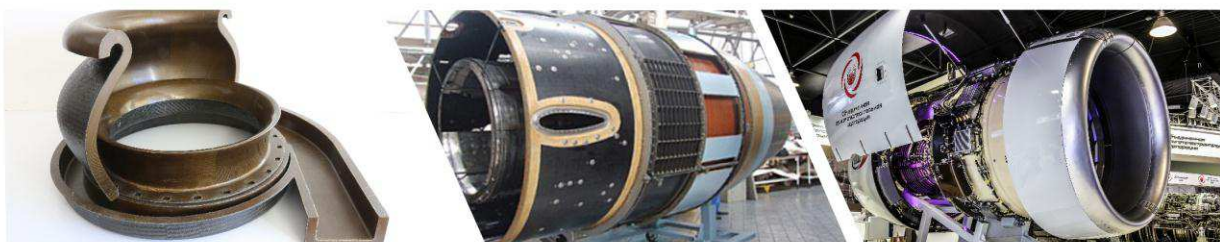
9 пропиточных линий

80 000 м² препрегов
в год

90 000 кг связующих
в год



Во ФГУП «ВИАМ» разработаны углепластики, стеклопластики и органопластики с рабочей температурой от -60 до +350°C.



Разработанные материалы применяются в различных изделиях авиационного назначения.

ВИАМ ПРЕДЛАГАЕТ:

- углеродные ткани – ВТкУ-2.200, ВТкУ-2.280, ВТкУ-2.200Т, ВТкУ-3;
- углепластики – ВКУ-39/ВТкУ-2.200, ВКУ-39/ВТкУ-2.280, ВКУ-29/ВТкУ-3, ВКУ-28/SYT55(S), ВКУ-25/SYT49S, ВКУ-30K.UMT49, ВКУ-30K.SYT49(S), ВКУ-57, ВКУ-45Ж/UMT-12К.ОЖН, ВКУ-45/UMT-3К.РПН, ВСП-3М/SYT55(S)-12К, ВСП-3М/ВТкУ-2.280, КМУ-11-М-2.200, ВКУ-38ТР, ВКУ-38ЖН;
- стеклопластики – ВПС-48/7781, ВПС-48/120, серия КМКС-2м. и КМКС-4, ВПС-53/120, ВПС-53/Т-25, ВСП-3М/Т-25, ВПС-31, ВПС-47/7781, ВПС-59/290, ВПС-42П/Т-64, ВПС-39П, СТ-69Н;
- органопластики – Органит 11ТЛ, Органит 12Т(М), ВКО-20, ВКО-2ТБ, Оргалон АФ-1М;
- гибридные материалы – ВКГ-5, ВСП-3М/РВМПН-10-400/SYT45-3К.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pф; www.viam.ru

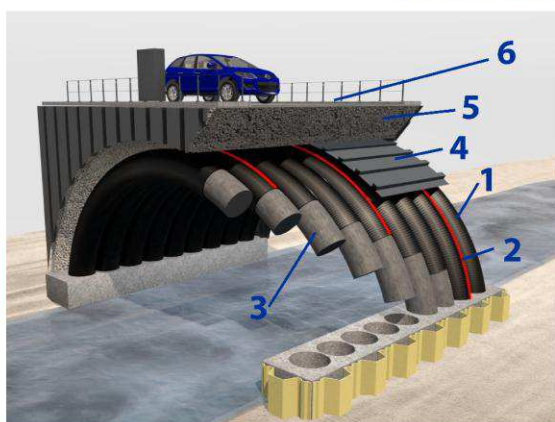


ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА И ЭЛЕКТРОТЕХНИКИ

**РАЗРАБОТАНЫ И РЕАЛИЗОВАНЫ
В КОНСТРУКЦИЯХ ПОЛИМЕРНЫЕ
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ГРАЖДАНСКИХ ОТРАСЛЕЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**



БЫСТРОВОЗВОДИМЫЙ МОСТ



- 1 – арочные элементы (углепластик ВКУ-51);
- 2 – датчики контроля напряженно-деформированного состояния на базе информкомпозитов;
- 3 – бетон;
- 4 – профнастил (стеклопластик ВПС-58);
- 5 – песчано-гравийная смесь;
- 6 – дорожное покрытие.



ВИАМ ПРЕДЛАГАЕТ:

- углеродные ткани – ВТКУ-2.200, ВТКУ-2.280, ВТКУ-2.200Т, ВТКУ-3;
- строительство быстровозводимых мостов с применением арочных оболочек из углепластика и листов профилированного настила до 20 м в соответствии с проектной документацией на мост «под ключ»;
- систему мониторинга мостового сооружения «под ключ» (ТУ26.51-014-07545412–2017) для отслеживания нагружения в режиме «реального времени»;
- лицензию на изготовление связующего ВСВ-43, арочных элементов из ВКУ-51, профнастила из ВПС-58;
- системы мониторинга.

ПКМ ДЛЯ СИЛОВЫХ СБОРОК



ПРЕИМУЩЕСТВА ИЗДЕЛИЙ:

- класс горючести – трудногорючие;
- водопоглощение 0,1%;
- высокая стойкость к агрессивным средам и коррозии.

ВИАМ ПРЕДЛАГАЕТ:

- эпоксидное связующее ВСЭ-39 (пултрузия/инфузия);
- опорные плиты;
- электроизолирующие стяжки.
- стеклопластик ВПС-61;
- углепластик ВКУ-49;

МАССА ИЗДЕЛИЯ
СНИЖЕНА НА

35%

(С 80 ДО 50 КГ)

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.вям.рф; www.viam.ru



ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КВАЛИФИКАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУФАБРИКАТОВ И ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ



Испытательный центр
ВИАМ включает в себя:

>700 единиц испытательного
оборудования

>1000 видов исследований
и испытаний

>400 единиц исследовательского
оборудования



ИЦ ВИАМ аккредитован Федеральным агентством
воздушного транспорта (Росавиация) в качестве технически
компетентного испытательного центра



Московский и Геленджикский центры климатических
испытаний (МЦКИ ВИАМ и ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова)
включены в международную сеть станций климатических
испытаний Atlas Material Testing Technology LLC

ИЦ ВИАМ имеет аттестат аккредитации группы компаний
Safran, подтверждающий соответствие процедурам GRP-0087
«Перечень требований к поставщикам Safran,
участвующим в производстве продукции группы»
и GRM-0123 «Руководство для поставщиков»



Техническая компетенция ИЦ ВИАМ признана
Российским морским регистром судоходства

ИЦ ВИАМ аттестован филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России в качестве испытательного подразделения, соответствующего требованиям к технической компетентности и независимости, предъявляемым в руководящем документе РД В 319.02.70-08 «Аппаратура, приборы, устройства военного назначения. Требования к испытательным подразделениям и порядок их аттестации» (включая ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»)

ИЦ ПРЕДЛАГАЕТ:

- физико-механические испытания;
- спектральные, химико-аналитические исследования;
- разработку и поставку стандартных образцов материалов;
- исследования теплофизических свойств;
- исследования методами неразрушающего контроля;
- исследования на климатическую, микробиологическую стойкость и пожаробезопасность;
- металлофизические исследования.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pf; www.viam.ru; isp.viam.ru



ПОДГОТОВКА КАДРОВ

В ВИАМ СОЗДАНА СИСТЕМА НЕПРЕРЫВНОЙ ПОДГОТОВКИ ВЫСОКОКВАЛИФИЦИРОВАННЫХ КАДРОВ



ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ КАДРОВОГО ПОТЕНЦИАЛА:

- совершенствование механизмов привлечения и закрепления в науке талантливой молодежи;
- повышение качества подготовки кадров высшей квалификации;
- повышение квалификации руководителей и специалистов по программам дополнительного профессионального образования;
- профессиональное обучение рабочих.



70% практика

Занятия ведутся в рамках стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки по принципу аутуз

30% теория

Базовая кафедра:



Совместные научно-исследовательские лаборатории:



САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
SAMARA UNIVERSITY



Подготовка кадров с 2013 года

7 выпускников получили диплом об окончании аспирантуры

17 программ дополнительного профессионального образования

53 выпускников получили диплом магистра

>1000 человек прошли курсы повышения квалификации

>700 школьников посетили ВИАМ

>200 предприятий



Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru, learning@viam.ru
www.виам.рф; www.viam.ru; study.viam.ru



УЛЬЯНОВСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

УНТЦ

ОДНО ИЗ ВЕДУЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ ПО РАЗРАБОТКЕ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.

ПРОИЗВОДИТ ПОЛУФАБРИКАТЫ И ИЗДЕЛИЯ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.



Производственные
мощности:

20 000

листов стекло- и
органопластиков
в год

33 000

пог.м препрегов и
семипрепрегов
в год

3500

кг полимерных
связующих
в год

50

м² композитной
оснастки
в год

238

единиц технологического
и исследовательского
оборудования

УНТЦ выпускает широкую номенклатуру материалов, полуфабрикатов и изделий из ПКМ на высоком научно-техническом уровне.



УНТЦ ПРЕДЛАГАЕТ:

- препреги на основе стеклотканей и полимерных связующих (эпоксидных, фенольных и др.);
- заготовки листового конструкционного стеклопластика ВПС-53К;
- препреги на основе углеродных тканей;
- полимерное связующее (ЭДТ-69Н, ВФТ, УП-2227Н и др.);
- листовой органопластик ВКО-19;
- формообразующая оснастка из ПКМ (с рабочей температурой до 180°C);
- листовой органопластик Органит 11ТЛ;
- изделия из ПКМ по согласованию с заказчиком.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.виам.рф; www.viam.ru; untc.viam.ru



ВОСКРЕСЕНСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ПО СПЕЦИАЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ

ВЭТЦ

УНИКАЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ПО ОБРАБОТКЕ БЕРИЛЛИЯ И БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ, С ЗАМКНУТЫМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ЦИКЛОМ ПРОИЗВОДСТВА.

НА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПЛОЩАДЯХ ВЭТЦ ВИАМ ТАКЖЕ СОЗДАНЫ УЧАСТКИ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ СПЕЦИАЛЬНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.



Производственные
мощности:

29 Т

бериллийсодержащие
стали и сплавы в год

209

единиц технологического
и исследовательского оборудования

10 Т

препрегов
ПКМ в год

7700 м²

площадь
производственных
помещений

13

производственных
участков



ВЭТЦ ПРЕДЛАГАЕТ:

- изготовление пластин и дисков бериллиевых герметичных, фольги бериллиевой вакуум-плотной радиационно-прозрачной повышенной чистоты толщиной от 10 мкм; паяных бериллиевых окон для рентгеновской техники; полуфабрикатов и изделий из бериллия по чертежам заказчика;
- нанесение гальванических и комплексных защитных покрытий на изделия из бериллия;
- выплавку сплавов ВНС-32 и 97НЛ-ВИ, алюминий-бериллиевой лигатуры АБ-1 и АБ-2, медно-бериллиевой лигатуры МБ-1 и МБ-2;
- изготовление прутков диаметром 12–60 мм из жаропрочной бериллийсодержащей коррозионностойкой стали марки ВНС-32-ВИ, ленты из бериллийсодержащего сплава 97НЛ-ВИ;
- изготовление клеев и клеевых связующих: ВСЭ-1212, ВСП-3М, ВСК-14-2МР, ВСК-14-2М, ВСВ-43, ВСЭ-34, ВСЭ-37, ВСЭ-33, ВПБ-45, ВСЭ-39, РСФ-250, ВСК-14-3, ВСК-14-4М;
- изготовление препрегов ПКМ шириной 300 и 1000 мм: ПУ-4э-2м, СТ-ВПС-33, ЭНФБ-2М, СТП-97с, СТ-69Н, СТ-69Н-14;
- изготовление углеродных тканых наполнителей полотняного и саржевого переплетения шириной 1000 мм для ПКМ: ВТКУ-2.200, ВТКУ-2.280, ВТКУ-3, ВТКУ-2.200Т;
- изготовление котонизированного льняного волокна, целлюлозного волокна, химическая модификация целлюлозы, формирование сверхлегких смесевых материалов на основе кварцевого и базальтового волокон с применением котонизированного льняного волокна, приготовление и иглопробивная обработка смеси высокотемпературных оксидных волокон и котонизированного льняного волокна, изготовление прекурсоров оксида циркония ОХЦ-В, оксида алюминия.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17

Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

www.виам.рф; www.viam.ru; vetc.viam.ru

E-mail: admin@viam.ru



ГЕЛЕНДЖИКСКИЙ ЦЕНТР КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ВИАМ ИМ. Г.В. АКИМОВА

ГЦКИ ВИАМ

ЕДИНСТВЕННЫЙ В РФ ЦЕНТР КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ, АККРЕДИТОВАННЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫМ АГЕНТСТВОМ ВОЗДУШНОГО ТРАНСПОРТА (РОСАВИАЦИЯ) И РОССИЙСКИМ МОРСКИМ РЕГИСТРОМ СУДОХОДСТВА, ВХОДЯЩИЙ В МЕЖДУНАРОДНУЮ СЕТЬ СТАНЦИЙ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ATLAS MATERIAL TESTING TECHNOLOGY LLC.



Основные показатели
ГЦКИ ВИАМ:

2118 м²

площадь лабораторно-исследовательского корпуса

1100 м²

площадь атмосферного испытательного полигона

>100

единиц испытательного и исследовательского оборудования

200 м²

площадь силового пола

Центр климатических испытаний расположен в приморской атмосфере умеренно теплого климата с мягкой зимой (ГОСТ 16350) с коррозионной агрессивностью атмосферы (9 баллов по ГОСТ 9.039 и C3-C5 по ISO 9223)

Атмосферный испытательный полигон:

Открытая площадка –
до **10000**
образцов одновременно



Площадка под навесом –
до **1000**
образцов одновременно



Силовой пол с нагрузкой
до **500 МПа**



Площадка для испытаний
узлов и конструкций –
288 м²



Испытания при совместном воздействии
климатических факторов,
статических и циклических нагрузок

Метеостанция СКМП-2,
работающая в непрерывном
автоматическом режиме



Лабораторные исследования:



Физико-механические
испытания



Исследования методами
неразрушающего контроля



Металлофизические
исследования



Химико-аналитические
исследования



Исследования теплофизических
свойств



Электрохимия
и исследования покрытий



Испытания при повышенной
температуре и влаге



Испытания при повышенных и пониженных
температурах, а также при их знако-
переменном воздействии



Испытания в коррозионно-
активных средах



Испытания и исследования
систем защиты

ГЦКИ ПРЕДЛАГАЕТ:

- натурные испытания металлических и неметаллических материалов, систем защиты, конструкций, в том числе при совместном воздействии механических нагрузок и климатических факторов;
- полный комплекс лабораторных испытаний и исследований материалов, элементов конструкций, а также систем защиты;
- разработку, подбор, отработку методов и средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений для металлических и неметаллических материалов, конструкций и изделий;
- установление сроков службы материалов в предполагаемых условиях эксплуатации.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pф; www.viam.ru; gcki.viam.ru

ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

1. Рукопись предоставляется в Редакционно-издательский отдел ФГУП «ВИАМ» на бумажном и электронном носителях (программное обеспечение не ниже Windows'2003).

2. На рукопись должно быть оформлено Экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

3. Рукопись должна быть подписана всеми авторами статьи.

4. К каждой рукописи на отдельной странице на русском и английском языках предоставляется реферат (объемом 500–600 знаков, включая пробелы), в котором кратко излагается основное содержание работы, и ключевые слова.

5. Фамилии авторов и название статьи должны иметь перевод на английский язык.

6. К рукописи должен быть приложен список авторов с указанием фамилии, имени, отчества (полностью), должности, номера телефона и адреса электронной почты.

7. Рекомендуются следующая структура рукописи:

- заголовок статьи;
- сведения об авторах;
- реферат;
- ключевые слова;
- введение;
- материалы и методы;
- результаты;
- обсуждение и заключения;
- благодарности (при необходимости);
- список литературы.

8. Рекомендуемый объем рукописи от – 15 000 до 30 000 знаков, включая пробелы.

9. Основные технические параметры рукописи:

- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта – 12;
- интервал – 1,5;
- поля: верхнее – 2; нижнее – 2,5; левое – 2,5; правое – 2,5;
- автоматическая расстановка переносов;
- набор формул в Microsoft Equation 3.0;
- штриховые рисунки должны быть выполнены в программе Microsoft Power Point или Microsoft Excel. На каждый рисунок должна быть ссылка в тексте;
- микроструктуры, фотографии приборов, оборудования должны быть представлены в электронном виде в программе Photoshop JPEG;
- размер иллюстраций не должен превышать формат А4;
- таблицы должны быть выполнены в программе Microsoft Word, пронумерованы и иметь тематические заголовки. На каждую таблицу должна быть ссылка в тексте;
- единицы измерения физических величин должны быть приведены в системе СИ.

10. Форма подачи рукописи:

- текст на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом;
- пронумерованные рисунки на бумажном носителе и в электронном виде отдельными файлами;
- пронумерованные подписи к рисункам на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом.

11. Список литературы, завершающий рукопись, должен быть тщательно выверен и унифицирован в соответствии с ГОСТ 7.0.5–2008.

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

Последовательность ссылок в тексте должна строго соответствовать последовательности приведенного списка литературы.

Ссылки на неопубликованные работы (отчеты научно-исследовательских учреждений и заводов, стандарты предприятия и т. п.) не допускаются.

Допускается не более одной ссылки на работы, принятые к печати, с указанием номера издания, в котором планируется публикация.

Соблюдение данных правил облегчает работу научного редактора, рецензента и редактора, ускоряет подготовку статьи к печати.

По рекомендации научного редактора или рецензента статья может быть направлена авторам на доработку. После доработки авторы должны представить в редакцию первоначальный и доработанный варианты статьи с ответами на все вопросы и замечания научного редактора или рецензента.

Статья, находящаяся на доработке у авторов более одного месяца, рассматривается и принимается к публикации как вновь поступившая.



ТРУДЫ ВИАМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09
E-mail: admin@viam.ru
www.ВИАМ.РФ; www.viam.ru