

№11
(141)
2024

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 11 (141) ноябрь 2024

Учредитель периодического издания:

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор:

Каблов Е.Н. академик РАН, профессор (НИЦ «Курчатовский институт»)

Заместитель председателя совета – заместитель главного редактора:

Антипов В.В. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт»)

Члены совета:

Демонис И.М.	канд. техн. наук
Кокорин В.Н.	докт. техн. наук, профессор (Ульяновский государственный технический университет)
Кондрашов С.В.	докт. техн. наук (МГТУ им. Н.Э. Баумана)
Лаптев А.Б.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Леонтьев Л.И.	академик РАН, профессор (РАН)
Ночовная Н.А.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Пенязьков О.Г.	академик НАН Беларуси, профессор (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, Беларусь)
Райтер Г.	докт. наук (ALD Vacuum Technologies GmbH, Германия)
Старцев В.О.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Стороженко П.А.	академик РАН, профессор (АО «ГНИИХТЭОС»)
Тимофеев А.Н.	докт. техн. наук (ОАО «Композит»)
Аграфенина Е.А.	ответственный секретарь (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Издатель: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакция:

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

Адрес редакции:

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 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 № ФС77-82678 от 27.01.2022

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),
реферативно-информационную базу данных RSCI (Russian Science Index на платформе Web of Science)
Журнал входит в Международную ассоциацию издателей (PILA – Publishers International Linking Association).
Всем статьям, публикуемым в журнале, присваиваются индексы DOI (Digital Object Identifier).

В сведениях об авторах указываются данные, актуальные на момент предоставления рукописи в редакцию.

ТРУДЫ ВИАМ

TRUDY VIAM

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

СОДЕРЖАНИЕ

Жаропрочные сплавы и стали

Севальнев Г.С., Власов И.И., Климов В.С., Нефедкин Д.Ю. Оценка сопротивления контактно-деформационному воздействию при интенсивном изнашивании поверхности литых энтропийных сплавов на базе системы Ni–Co–Cr

Морозова Л.В. Установление причин образования поверхностных трещин в штампованных деталях из низкоуглеродистых сталей

Легкие сплавы

Акбулатов Р.Р., Ефремова А.П., Богачев И.А., Панин П.В. Исследование кинетики изотермических фазовых превращений в жаропрочных сплавах на основе гамма-алюминида титана TiAl

Композиционные материалы

Капустянская М.А., Любимова А.С., Коваленко А.В., Сидельников Н.К., Ткачук А.И., Славин А.В. Разработка полимерного синтактного заполнителя холодного отверждения с улучшенными физико-механическими характеристиками

Ерин К.Д., Сорокин О.Ю., Монин С.А., Горбовец М.А. Методы оценки и повышения трещиностойкости карбидокремниевых композиционных материалов

Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Сидорина А.И., Славин А.В. Высокотемпературные углепластики на основе полиимидных связующих

CONTENTS

Heat-resistant alloys and steels

Sevalnev G.S., Vlasov I.I., Klimov V.S., Nefedkin D.Yu. Evaluation of resistance to contact-deformation impact during intensive wear of the surface of cast entropy alloys based on the Ni–Co–Cr system

Morozova L.V. Determination of the causes of the formation of surface cracks in stamped parts made of low-carbon steels

Light-metal alloys

Akbulatov R.R., Efremova A.P., Bogachev I.A., Panin P.V. Study of isothermal phase transformations kinetics in heat-resistant alloys based on gamma titanium aluminide TiAl

Composite materials

Kapustianskaia M.A., Lyubimova A.S., Kovalenko A.V., Sidelnikov N.K., Tkachuk A.I., Slavin A.V. Development of a cold-curing polymer syntactic filler with enhanced physico-mechanical properties

Erin K.D., Sorokin O.Yu., Monin S.A., Gorbovets M.A. Methods for measuring and improving the crack resistance of silicon carbide composite materials

Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Sidorina A.I., Slavin A.V. High-temperature carbon fiber reinforced plastics based on polyimide binders

Испытания материалов

Шитиков В.С., Пичугин С.С. Оценка распределения электрических свойств при упругой деформации объекта контроля вихретоковым методом

Сутубалов А.И., Подживотов Н.Ю., Шершак П.В., Яковлев Н.О. Оценка адгезионной прочности системы «волокно–полимерная матрица» с помощью непараметрического бутстреп-метода

Старцев О.В., Коваль Т.В., Кротов А.С., Двирная Е.В., Велигодский И.М. Исследование свойств углепластика с покрытиями после 8 и 13 лет старения в умеренно теплом климате. Часть 2. Состояние защитных лакокрасочных покрытий

Material tests

Shitikov V.S., Pichugin S.S. Estimation of electrical properties distribution under elastic deformation of the control object by eddy current method

Sutubalov A.I., Podzhivotov N.Yu., Sher-shak P.V., Yakovlev N.O. Assessment of the adhesive strength of the fiber–polymer matrix system using the nonparametric bootstrap method

Startsev O.V., Koval T.V., Krotov A.S., Dvirnaya E.V., Veligodsky I.M. Investigation of the properties of carbon fiber reinforced plastic with coatings after 8 and 13 years of aging in moderately warm climate. Part 2. Condition of protective paint and vanish coatings

Научная статья

УДК 669.017.13

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-3-13

ОЦЕНКА СОПРОТИВЛЕНИЯ КОНТАКТНО-ДЕФОРМАЦИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ИЗНАШИВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ ЛИТЫХ ЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Ni–Co–Cr

Г.С. Севальнев¹, И.И. Власов¹, В.С. Климов¹, Д.Ю. Нефедкин¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Проведены исследования триботехнических характеристик при контактно-деформационном воздействии в условиях сухого трения скольжения энтропийных сплавов системы легирования Ni–Co–Cr. По результатам исследований установлено, что твердость эквимассового сплава на 10 % больше эквиатомного, а применение дополнительного легирования увеличивает твердость эквиатомного сплава на 20–45 %. Износостойкость сплавов незначительно зависит от твердости и в большей степени от упрочнения из-за накопления подповерхностных дефектов.

Ключевые слова: энтропийные сплавы, легирование, структура, твердость, износостойкость, контактная деформация

Для цитирования: Севальнев Г.С., Власов И.И., Климов В.С., Нефедкин Д.Ю. Оценка сопротивления контактно-деформационному воздействию при интенсивном изнашивании поверхности литых энтропийных сплавов на базе системы Ni–Co–Cr // Труды ВИАМ. 2024. № 11 (141). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-3-13.

Scientific article

EVALUATION OF RESISTANCE TO CONTACT-DEFORMATION IMPACT DURING INTENSIVE WEAR OF THE SURFACE OF CAST ENTROPY ALLOYS BASED ON THE Ni–Co–Cr SYSTEM

G.S. Sevalnev¹, I.I. Vlasov¹, V.S. Klimov¹, D.Yu. Nefedkin¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The tribological characteristics of entropy alloys based on the Ni–Co–Cr alloying system under contact-deformation impact under dry sliding friction conditions were studied. The results of the studies showed that the hardness of the equimass alloy is 10 % greater than equiatomic alloy, and the use of additional alloying increases the hardness of the equiatomic alloy by 20–45 %. The wear resistance of the alloys depends slightly on the hardness and, to a greater extent, on hardening due to the accumulation of subsurface defects.

Keywords: entropy alloys, alloying, structure, hardness, wear resistance, contact deformation

For citation: Sevalnev G.S., Vlasov I.I., Klimov V.S., Nefedkin D.Yu. Evaluation of resistance to contact-deformation impact during intensive wear of the surface of cast entropy alloys based on the Ni–Co–Cr system. *Trudy VIAM*, 2024, no. 11 (141), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-3-13.

Введение

В различных отраслях тяжелой промышленности, в частности в авиационной и космической, используются сплавы, разработанные для конкретных условий эксплуатации [1–3]. Основным принципом создания сплавов под определенную задачу является выбор материала основы (матрицы), обладающего требуемым комплексом характеристик, усиление или модификация которого впоследствии производится путем введения легирующих элементов. Данный принцип позволяет успешно создавать сплавы с уникальными свойствами, однако обеспечение термодинамического равновесия ограничивает предел растворимости легирующих компонентов в матрице. Это в свою очередь усложняет процесс получения наилучшего комплекса тех или иных характеристик.

Перспективное научно-техническое направление современного материаловедения – создание высокоэнтропийных сплавов, которые за счет взаимного равномерного (в равных долях) смешения компонентов системы могут обеспечить более высокий уровень свойств, чем сплавы с одним матричным компонентом [4–10].

Зарубежные исследователи, работающие в данном направлении, нередко показывают превосходство средне- и высокоэнтропийных сплавов над современными конструкционными сплавами на железной, никелевой, титановой и других основах по жаропрочности, удельной прочности и износостойкости. В работах [11–13] на примере сплава GRX-810 показано, что за счет формирования высокой энтропии смешения в сплаве реализуется более высокая прочность при повышенных температурах, а также длительная прочность (в сравнении с современными жаропрочными никелевыми сплавами). Аналогично жаропрочности, удельная прочность при высоком показателе пластичности, реализуемая в высокоэнтропийных сплавах, превосходит удельную прочность комплексно-легированных сталей с метастабильной аустенитной структурой, упрочнение которых происходит за счет TRIP- и TWIP-эффектов [14–17]. Данные эффекты подробно рассмотрены в работах [14, 15].

В настоящее время наиболее изучены энтропийные сплавы на основе переходных элементов с незавершенной 3d-орбиталью ввиду высокой степени энтропии формируемой системы [18–20]. В свою очередь, увеличение степени энтропии системы за счет смешения компонентов позволяет обеспечить более высокий уровень эксплуатационных характеристик, включающих механические, физические и триботехнические свойства, а также коррозионную стойкость.

Предположительно особенности формирования структуры энтропийных сплавов системы Ni–Co–Cr позволяют использовать их для изготовления узлов агрегатов и хранилищ, посредством которых может проводиться транспортировка коррозионно-агрессивных веществ. Однако, помимо этого, в составе транспортируемых материалов также могут присутствовать и абразивные частицы, которые в свою очередь при перемещении приводят к интенсивному изнашиванию металлических поверхностей. Низкая стойкость материалов к контактно-деформационному воздействию при интенсивном изнашивании может приводить к ускоренному выходу из строя узлов агрегатов и снижению ресурса всего изделия.

Сплавы на никелевой основе в большинстве случаев обладают достаточно низкой износостойкостью ввиду объемного упрочнения без значительного искажения кристаллической решетки и формирования низких показателей твердости. Энтропийные сплавы системы Ni–Co–Cr также обладают низкими показателями твердости, однако за счет эквивалентного соотношения компонентов в кристаллической решетке могут обеспечивать высокую степень деформационного упрочнения. Ранее в работах [17, 21–23] показано, что сплавы на основе железа, обладающие высокой степенью деформационного упрочнения, могут эффективно работать в условиях интенсивного изнашивания контактных поверхностей при реализации сухого трения скольжения.

В рамках данной работы оценено сопротивление контактно-деформационному воздействию при интенсивном изнашивании поверхности литейного энтропийного сплава системы Ni–Co–Cr путем исследования триботехнических характеристик при испытаниях в условиях сухого трения скольжения.

Материалы и методы

Для исследований использовали энтропийные сплавы системы Ni–Co–Cr в литом состоянии следующих композиций с содержанием базовых компонентов, %:

Эквимассовое соотношение

1

33Ni–33Co–33Cr

Эквиатомное соотношение

2

Ni₃₃Co₃₃Cr₃₃

3

NiCoCrWNbAlTiReC

4

NiCoCrWNbAlTiTaC (1 % Ta)

5

То же (1,5 % Ta)

6

То же (3 % Ta)

Содержание легирующих элементов в сплавах NiCoCrWNbAlTiReC и NiCoCrWNbAlTiTaC составляет ~(5–7) %.

Слитки массой 1 кг из энтропийных сплавов получали вакуумно-индукционной выплавкой с разливом в подогретый до 200 °С тигель для исключения образования металлургических дефектов.

Металлографический анализ структур энтропийных сплавов после выплавки проводили методами световой микроскопии на оптическом конфокальном инвертированном микроскопе при увеличении ×100.

Твердость HV₁ перед трибологическими испытаниями и после них измеряли в соответствии с ГОСТ 2999–75 по методу Виккерса при нагрузке 1 кг (10 Н). Степень упрочнения дорожки скольжения после испытаний на изнашивание оценивали по коэффициенту $k = HV'_1 / HV_1$, где HV'₁ – твердость дорожки скольжения после испытаний; HV₁ – твердость образца до испытаний.

Исследования триботехнических характеристик проводили в условиях сухого трения скольжения с использованием трибометра по схеме «шарик–диск» при линейной скорости перемещения образца относительно контртела ~0,15 м/с и нагрузке 10 Н. Путь трения при испытании составил 500 м. Контртелом являлся шарик Ø6 мм из Al₂O₃. Для оценки пути трения до приработки L_{пр} использовали график кинетики изменения коэффициента сухого трения скольжения при фрикционном взаимодействии образца и контртела. Интенсивность изнашивания W (мм³/(Н·м)) рассчитывали по формуле [23]

$$W = \frac{ls}{PL},$$

где l , s – длина окружности (мм) и площадь поперечного сечения дорожки износа, мм²; P – нагрузка, Н; L – путь трения, м.

Износ объема поверхности контртела $\Delta V_{\text{шар}}$ рассчитывали по формуле

$$\Delta V_{\text{шар}} = \pi h^2 \left(r - \frac{1}{3} h \right),$$

где $h = r - \left(r^2 - \left[\frac{d}{2} \right]^2 \right)^{\frac{1}{2}}$, d – диаметр пятна износа, мм; r – радиус шарика, мм; h – толщина изношенного сегмента, мм.

Фрактографический анализ дорожек износа проводили с применением настольного сканирующего электронного микроскопа при ускоряющем напряжении 5 кВ. Формирование изображения проводили с применением обратноотраженных электронов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

В результате анализа научно-технической литературы установлено, что высокоэнтропийные сплавы за счет энтропии смешения могут обеспечивать высокий уровень характеристик в литом состоянии. В связи с этим для оценки сопротивления контактно-деформационному воздействию исследования и испытания образцов проводили в литом состоянии без применения дополнительных обработок.

Микроструктуры всех исследуемых энтропийных сплавов системы Ni–Co–Cr представляют собой разнотермические дендритные структуры (рис. 1). Значительных отличий в формируемых структурах в литом состоянии у исследуемых сплавов не наблюдается.

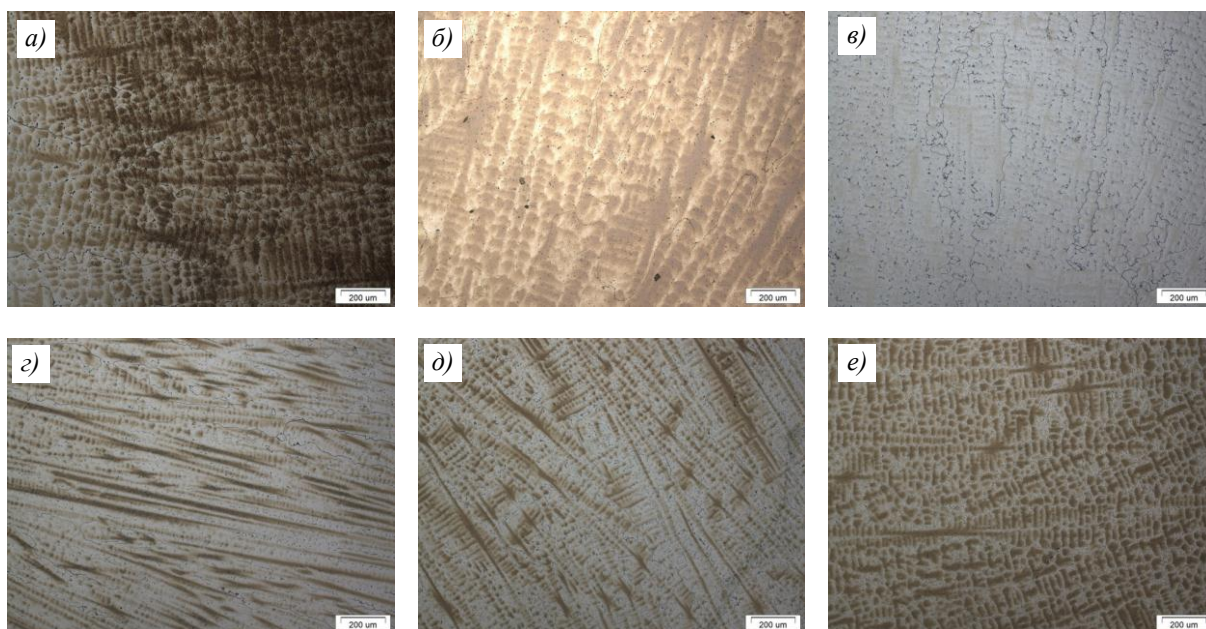


Рис. 1. Микроструктуры ($\times 100$) энтропийных сплавов 1–6 (a–e) после литья

Перед испытаниями на изнашивание проведены измерения твердости образцов (рис. 2), по результатам которых установлено, что энтропийный сплав в эквимассовом состоянии 1 имеет твердость на 10 % больше по сравнению с эквиатомным сплавом 2. Введение дополнительных легирующих элементов в эквиатомное соотношение позволило увеличить твердость сплавов NiCoCrWNbAlTiReC (3) и NiCoCrWNbAlTiTaC (4–6) на 20–45 % по сравнению с эквиатомным сплавом $\text{Ni}_{33}\text{Co}_{33}\text{Cr}_{33}$.

В качестве контртела для проведения испытаний на изнашивание использовали шарик из Al_2O_3 с целью более качественной оценки контактно-деформационного воздействия и исключения адгезии образца и контртела в процессе фрикционного взаимодействия. Кинетика изменения коэффициента трения при фрикционном взаимодействии образца и контртела и полученные результаты по формируемой интенсивности изнашивания в процессе сухого трения скольжения представлены на рис. 3 и 4.

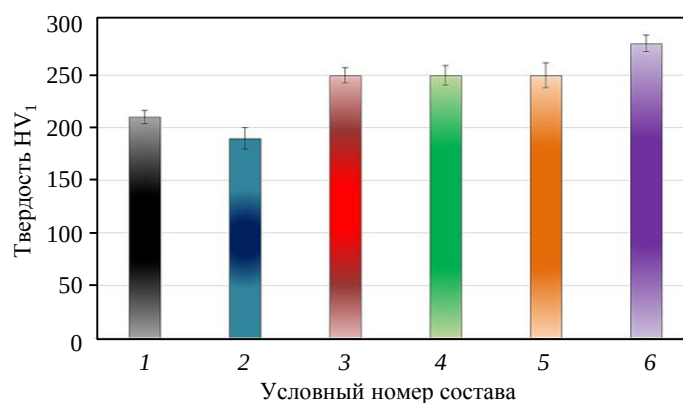


Рис. 2. Твердость энтропийных сплавов системы Ni–Co–Cr в литом состоянии

По результатам анализа изменения коэффициента трения в процессе испытаний (рис. 3, а, б) установлено, что все составы обладают достаточно стабильными средними коэффициентами трения, значения которых колеблются от 0,47 до 0,56 (рис. 3, в). Перераспределение компонентов и формирование эквиатомного сплава приводит к уменьшению пути трения до приработки на 33 % относительно эквимассового состава, а увеличение легирующих компонентов в составе приводит к его возрастанию. При этом наименьший путь трения до приработки формируется у сплава NiCoCrWNbAlTiReC.

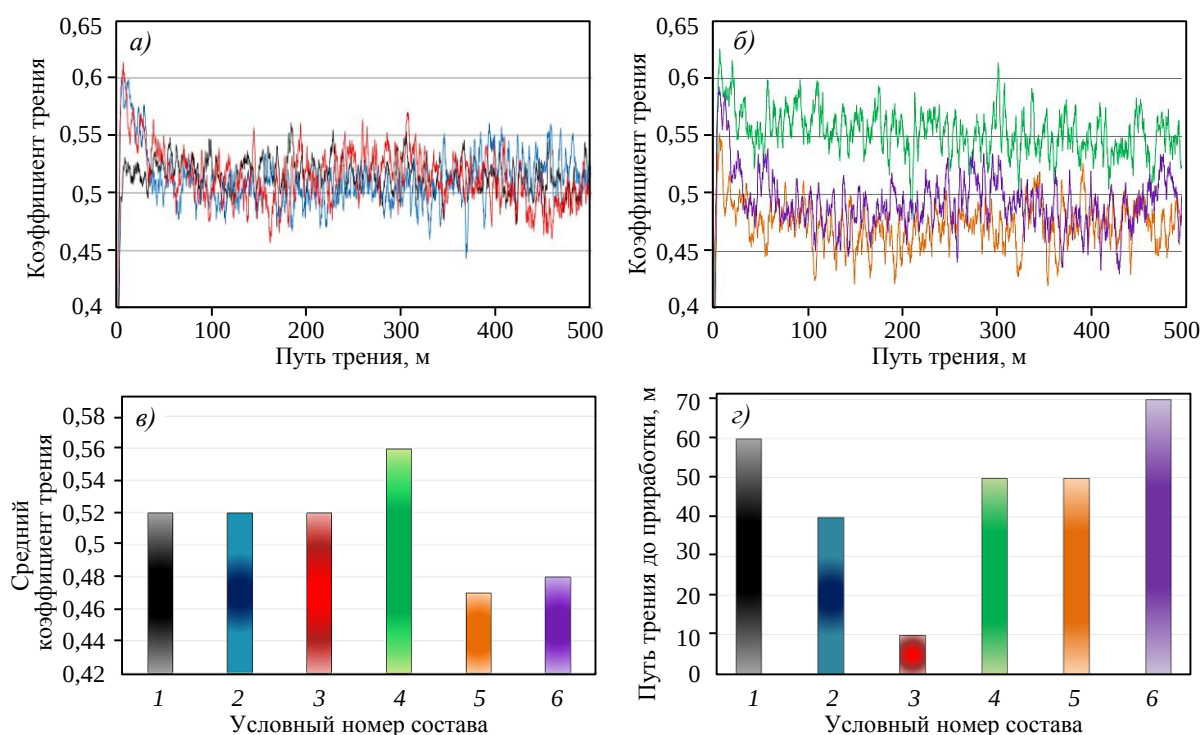


Рис. 3. Кинетика изменения коэффициента трения энтропийных сплавов 1–3 (а) и 4–6 (б), средний коэффициент трения (в) и путь трения до приработки (з) при испытании на изнашивание в условиях сухого трения скольжения

Фрактографический анализ дорожек скольжения после испытаний на изнашивание (рис. 4) позволил установить следующее:

- для образца из эквимассового сплава наблюдаются множественные деформации, микротрещины и локальные выкрашивания поверхности;
- формирование эквиатомного состояния привело к увеличению повреждаемости, микротрещин и выкрашиваний с поверхности дорожки скольжения в процессе фрикционного взаимодействия;
- упрочнение за счет легирующих элементов эквиатомного состава в сплавах 3–5 привело к упрочнению матрицы, снижению податливости пластической деформации и повреждаемости дорожки скольжения и формированию микротрещин вдоль линий скольжения;
- для сплава 6 с содержанием тантала 3 % увеличилось количество выкрашиваний поверхности, частицы с которой попадают в зону контакта и формируют абразив, что приводит к увеличению интенсивности изнашивания.

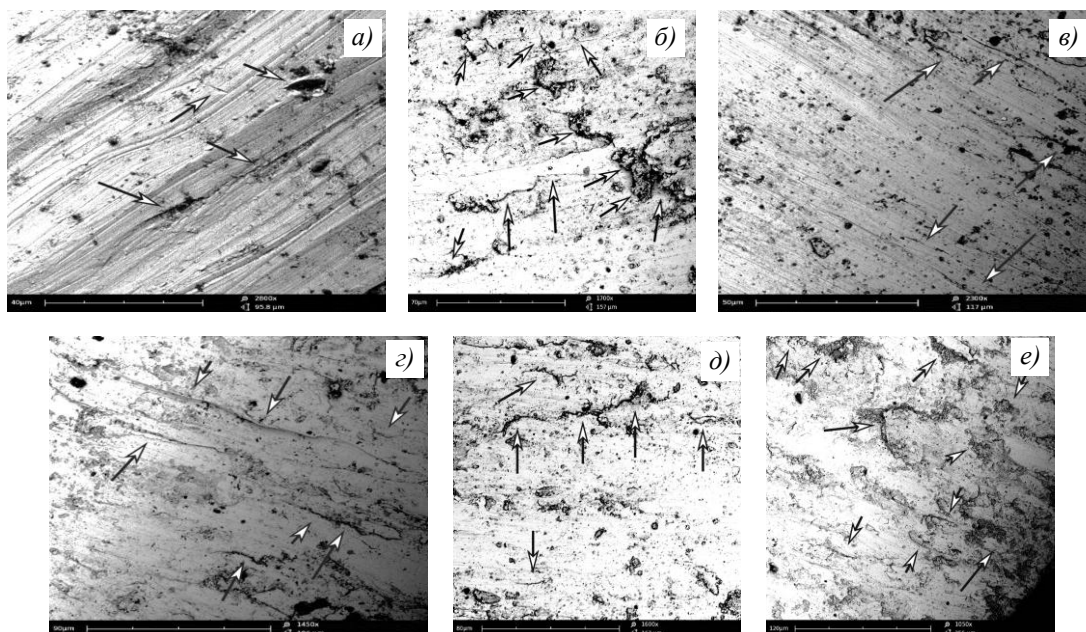


Рис. 4. Фрактография поверхности (белыми стрелками указаны дефекты) после испытаний на изнашивание в условиях сухого трения скольжения энтропийных сплавов 1–6 (а–е)

Высокая стойкость поверхности к контактной деформации может являться следствием более высокой скорости приработки и формирования наименьшего пути трения до приработки.

По полученным результатам интенсивности изнашивания образцов (рис. 5, а) видно, что основной вклад в формирование износостойкости вносит изначальная твердость образцов, однако отсутствует полная корреляция – сплавы 3–5 имеют одинаковую твердость, но разную интенсивность изнашивания, а у образца сплава 6 с увеличением твердости снижается износостойкость.

Ранее в работах [17, 23] показано, что износостойкость сплавов на основе железа с гомогенной гранецентрированной кубической структурой может зависеть от степени упрочнения при пластической деформации во время фрикционного взаимодействия образца и контртела. В связи с этим проведены исследования степени упрочнения после испытаний на изнашивание путем измерения твердости дорожки скольжения HV'_1 и соотношения с твердостью образца до испытания HV_1 . По результатам исследований установлено (рис. 5, б), что наибольшей степенью упрочнения обладает эквиатомный сплав вследствие равномерного расположения компонентов в кристаллической решетке

и высокой степени энтропии. В эквимассовом сплаве сформирована меньшая степень податливости пластической деформации, вследствие чего степень упрочнения и увеличение твердости на 52 % меньше. Данный эффект можно связать с образованием барьеров в виде интерметаллидных частиц и искажений кристаллической решетки для передвижения дислокаций. Введение легирующих элементов в эквиатомный состав также привело к значительному снижению податливости контактной деформации и степени упрочнения в ~ 2 раза, при этом легирование состава танталом ~ 3 % в большей степени привело к упрочнению твердого раствора. При анализе полученных данных методом регрессионного анализа и выявлении соотношения формируемой интенсивности изнашивания от степени упрочнения наблюдается практически линейная зависимость с высоким коэффициентом детерминации $R = 0,972$ (рис. 5, в). Исходя из этого, можно сделать вывод, что интенсивность изнашивания энтропийных сплавов данной выборки зависит от степени упрочнения, из-за чего происходят подповерхностное накопление дефектов вследствие пластической деформации, образование микротрещин и выкрашивание поверхности. Однако сплав, содержащий 3 % тантала, не подчиняется данной зависимости, что, по-видимому, связано с охрупчиванием вследствие упрочнения твердого раствора, перемещений продуктов износа в зону фрикционного контакта и активным изнашиванием поверхности.

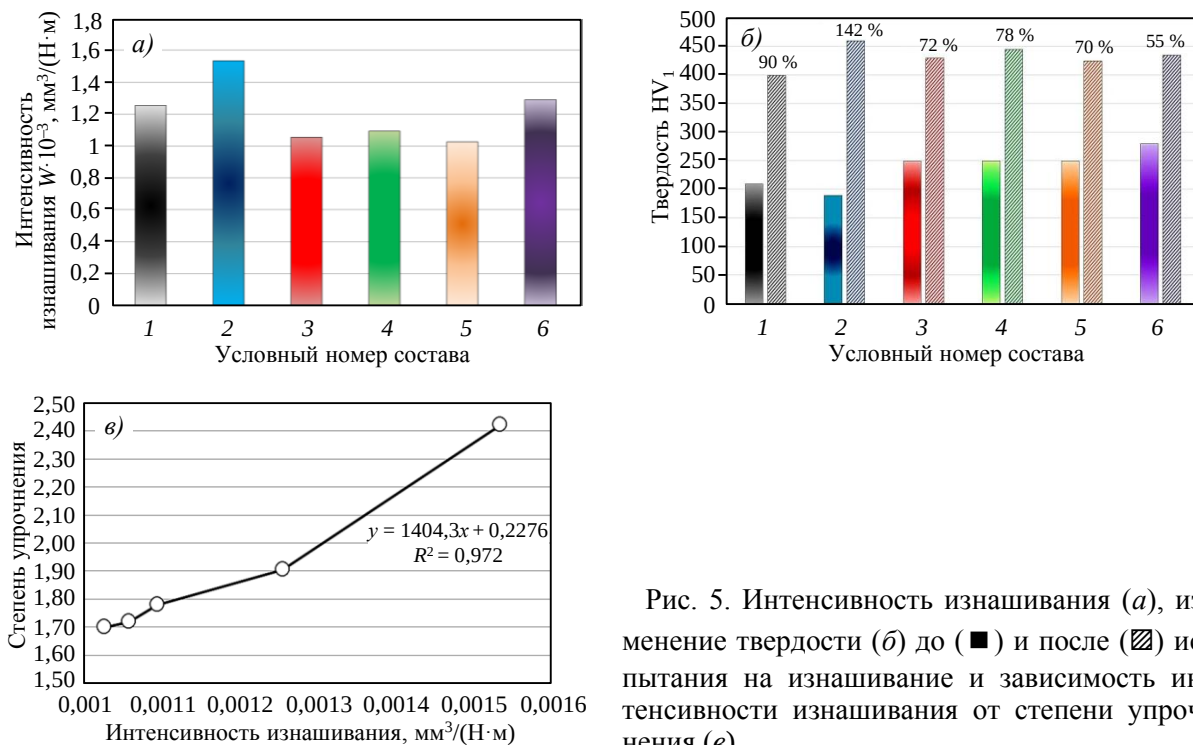


Рис. 5. Интенсивность изнашивания (а), изменение твердости (б) до (■) и после (▨) испытания на изнашивание и зависимость интенсивности изнашивания от степени упрочнения (в)

В целом анализ результатов, по сравнению с другими сплавами, показывает, что энтропийные сплавы системы Ni–Co–Cr в литом состоянии обладают достаточно низкой износостойкостью и сопротивлением контактно-деформационным нагрузкам. В процессе триботехнического нагружения в условиях сухого трения скольжения на поверхности образцов формируются микротрещины и выкрашивания.

В связи с высокой степенью упрочнения при механическом воздействии, для повышения сопротивления контактно-деформационному воздействию и обеспечения более высокого комплекса триботехнических характеристик могут применяться методы горячей и холодной деформации, а также термической обработки, в связи с чем необходимо проводить дополнительные исследования в данном направлении.

Заключения

Развитие современного материаловедения связано с поиском новых материалов, методов их модификации и упрочнения, а также с анализом поведения материалов в различных условиях внешнего воздействия.

Одни из перспективных материалов – высокоэнтروпийные сплавы, в которых соотношение компонентов смешения равномерно, за счет чего реализуется уникальный комплекс их физико-механических характеристик.

В рамках исследований по оценке сопротивления контактно-деформационному воздействию в условиях интенсивного изнашивания поверхности установлено следующее:

- твердость эквимассового сплава на 10 % больше по сравнению с эквиатомным; введение дополнительных легирующих элементов приводит к увеличению твердости эквиатомного сплава на 20–45 %;

- во всех сплавах при фрикционном взаимодействии с контртелом из Al_2O_3 реализуется достаточно стабильный коэффициент трения, среднее значение которого колеблется от 0,47 до 0,56; наименьшим путем до приработки обладает сплав NiCoCrWNbAlTiReC;

- интенсивность изнашивания энтروпийных сплавов в меньшей степени зависит от формируемой твердости и в большей – от степени упрочнения при контактом взаимодействии: чем больше степень упрочнения, тем выше интенсивность изнашивания из-за накопленных подповерхностных дефектов и образования микротрещин и выкрашиваний. Однако для сплава с содержанием тантала 3 % данная зависимость не реализуется из-за возможного охрупчивания его поверхности вследствие упрочнения твердого раствора.

По сравнению с другими металлическими сплавами, энтропийные сплавы системы Ni–Co–Cr в литом состоянии обладают низкой износостойкостью в условиях контактно-деформационного нагружения.

Высокая степень деформационного упрочнения в процессе триботехнического нагружения позволяет сделать вывод, что повышение износостойкости энтропийных сплавов возможно путем применения методов горячей и холодной пластической деформации, а также последующей термической обработки.

Работы (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Список источников

1. Севальнев Г.С. Бериллийсодержащие стали – перспективный материал с высоким уровнем физико-механических свойств // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 3 (72). Ст. 02. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 25.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-15-29.
2. Капланский Ю.Ю., Мазалов П.Б. Мировые тенденции развития тугоплавких высокоэнтропийных сплавов для теплонагруженных узлов аэрокосмической техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 25.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-30-42.
3. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Мин П.Г., Вадеев В.Е., Крамер В.В. Исследование и разработка технологических параметров плавки в вакууме коррозионностойких жаропрочных никелевых сплавов // Металлург. 2021. № 2. С. 62–67.

4. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Проблемы создания и перспективы использования жаропрочных высокоэнтروпийных сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8.
5. Singh S., Wanderka N., Glatzel U., Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi highentropy alloy // *Acta Materialia*. 2011. Vol. 59. P. 182–190. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.09.023.
6. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Осин И.В., Дворецков Р.М. Исследование возможности получения высокоэнтропийного сплава VNbMoTaW путем смешивания элементарных порошков с дальнейшим компактированием методом гибридного искрового плазменного спекания // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 12–20. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-12-20.
7. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2004. Vol. 375–377. P. 213–218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
8. Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys // *Entropy*. 2014. Vol. 16. No. 9. P. 4749–4768.
9. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6. P. 299–303. DOI: 10.1002/adem.200300567.
10. Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys // *Annales de Chimie-Science des Materiaux*. 2006. Vol. 31. P. 633–648. DOI: 10.3166/acsm.31.633-648.
11. Smith T. GRX-810: NASA High Temperature Alloy Development for Additive Manufacturing // Lawrence Livermore National Lab Seminar. 2022. URL: <https://ntrs.nasa.gov/citations/20220013032> (дата обращения: 25.07.2024).
12. Smith T. High Temperature Alloy Development for AM–GRX-810 // Bridging the Gap Webinar: Emerging Additive Manufacturing Materials. 2023. URL: ntrs.nasa.gov/citations/20230010486 (дата обращения: 25.07.2024).
13. NASA's New Material Built to Withstand Extreme Conditions. URL: <https://www.nasa.gov/aeronautics/nasas-new-material-built-to-withstand-extreme-conditions/> (дата обращения: 25.07.2024).
14. Soleimani M., Kalhor A., Mirzadeh H. Transformation-induced plasticity (TRIP) in advanced steels: a review // *Materials Science and Engineering: A*. 2020. Vol. 795. P. 140023.
15. De Cooman B.C., Estrin Y., Kim S.K. Twinning-induced plasticity (TWIP) steels // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 142. P. 283–362.
16. Лукин Е.И., Ашмарин А.А., Банных И.О. и др. Исследование влияния величины обжатия при холодной прокатке на фазовый состав, текстуру и остаточные напряжения в стали 20X15АНЗМД2 // *Металлы*. 2023. № 6. С. 26–34. DOI: 10.31857/S0869573323060046.
17. Севальнев Г.С., Громов В.И., Дульнев К.В., Севальнева Т.Г. Контактная выносливость азотистых аустенито-мартенситных сталей с различным механизмом упрочнения // *Авиационные материалы и технологии*. 2024. № 2 (75). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 25.07.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-3-14.
18. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 122. P. 448–511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
19. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys // *Nature Reviews Materials*. 2019. Vol. 4. P. 515–534. DOI: 10.1038/s41578-019-0121-4.
20. Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P. et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2018. Vol. 10 (6). P. 534–538. DOI: 10.1002/adem.200700240.
21. Moghaddam P.V., Hardell J., Vuorinen E., Prakash B. The role of retained austenite in dry rolling/sliding wear of nanostructured carbide-free bainitic steels // *Wear*. 2019. Vol. 428. P. 193–204.
22. Harzallah R., Mouftiez A., Felder E. et al. Rolling contact fatigue of Hadfield steel X120Mn12 // *Wear*. 2010. Vol. 269. No. 9-10. P. 647–654.

23. Севальнев Г.С., Севальнева Т.Г., Колмаков А.Г. и др. Исследование триботехнических характеристик коррозионностойких сталей с различным механизмом объемного упрочнения // Труды ВИАМ. 2021. № 10 (104). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-3-11.

References

1. Sevalnev G.S. Beryllium-containing steels – perspective material with a high level of physical and mechanical properties. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 3 (72), paper no. 02. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 25, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-15-29.
2. Kaplanskii Yu.Yu., Mazalov P.B. World trends in the development of refractory high-entropy alloys for heat-loaded units of aerospace technics (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 25, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-30-42.
3. Kablov E.N., Sidorov V.V., Min P.G., Vadeev V.E., Kramer V.V. Research and development of technological parameters for vacuum melting of corrosion-resistant heat-resistant nickel alloys. *Metallurg*, 2021, no. 2, pp. 62–67.
4. Trofimenko N.N., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. Problems of creation and prospects for the use of heat-resistant high-entropy alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8.
5. Singh S., Wanderka N., Glatzel U., Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi hightentropy alloy. *Acta Materialia*, 2011, vol. 59, pp. 182–190. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.09.023.
6. Trofimenko N.N., Efimochkin I.Yu., Osin I.V., Dvoretzskov R.M. The research of the possibility of high entropy alloy VNbMoTaW production by mixing elementary powders with further hybrid spark plasma sintering. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 12–20. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-12-20.
7. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, vol. 375–377, pp. 213–218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
8. Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys. *Entropy*, 2014, vol. 16, no. 9, pp. 4749–4768.
9. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. Nanostructured hightentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004, vol. 6, p. 299–303. DOI: 10.1002/adem.200300567.
10. Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie-Science des Matériaux*, 2006, vol. 31, pp. 633–648. DOI: 10.3166/acsm.31.633-648.
11. Smith T. *GRX-810: NASA High Temperature Alloy Development for Additive Manufacturing*. 2022. Available at: <https://ntrs.nasa.gov/citations/20220013032> (accessed: July 25, 2024).
12. Smith T. *High Temperature Alloy Development for AM-GRX-810*. Available at: ntrs.nasa.gov/citations/20230010486 (accessed: July 25, 2024).
13. NASA's New Material Built to Withstand Extreme Conditions. Available at: <https://www.nasa.gov/aeronautics/nasas-new-material-built-to-withstand-extreme-conditions/> (accessed: July 25, 2024).
14. Soleimani M., Kalhor A., Mirzadeh H. Transformation-induced plasticity (TRIP) in advanced steels: a review. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, vol. 795, p. 140023.
15. De Cooman B.C., Estrin Y., Kim S.K. Twinning-induced plasticity (TWIP) steels. *Acta Materialia*, 2018, vol. 142, pp. 283–362.
16. Lukin E.I., Ashmarin A.A., Bannykh I.O. et al. Study of the influence of the reduction value during cold rolling on the phase composition, texture and residual stresses in 20Kh15AN3MD2 steel. *Metals*, 2023, no. 6, pp. 26–34. DOI: 10.31857/S0869573323060046.
17. Sevalnev G.S., Gromov V.I., Dulnev K.V., Sevalneva T.G. Contact endurance of nitrogenous austenitic-martensitic steels with different hardening mechanism. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 2 (75), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 25, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-3-14.

18. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 2017, vol. 122, pp. 448–511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
19. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*, 2019, vol. 4, pp. 515–534. DOI: 10.1038/s41578-019-0121-4.
20. Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P. et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced Engineering Materials*, 2018, vol. 10 (6), pp. 534–538. DOI: 10.1002/adem.200700240.
21. Moghaddam P.V., Hardell J., Vuorinen E., Prakash B. The role of retained austenite in dry rolling/sliding wear of nanostructured carbide-free bainitic steels. *Wear*, 2019, vol. 428, pp. 193–204.
22. Harzallah R., Mouftiez A., Felder E. et al. Rolling contact fatigue of Hadfield steel X120Mn12. *Wear*, 2010, vol. 269. No. 9-10, pp. 647–654.
23. Sevalnev G.S., Sevalneva T.G., Kolmakov A.G., Dulnev K.V., Krylov S.A. Study of the tribotechnical characteristics of corrosion-resistant steels with different mechanisms of volumetric hardening. *Trudy VIAM*, 2021, no. 10 (104), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 25, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-3-11.

Информация об авторах

Севальнев Герман Сергеевич, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Власов Иван Игоревич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Климов Владимир Сергеевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Нефедкин Данила Юрьевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

German S. Sevalnev, Head of Sector, Candidate of Science (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ivan I. Vlasov, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vladimir S. Klimov, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Danila Yu. Nefedkin, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 16.08.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 04.09.2024.
The article was submitted 16.08.2024; approved and accepted for publication after reviewing 04.09.2024.

Научная статья

УДК 669.017

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-14-21

УСТАНОВЛЕНИЕ ПРИЧИН ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ТРЕЩИН В ШТАМПОВАННЫХ ДЕТАЛЯХ ИЗ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

Л.В. Морозова¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Проведено комплексное исследование деталей из низкоуглеродистых сталей марок DC04 и DX54D с целью установления причин формирования поверхностных трещин. Методами оптической и электронной микроскопии, химического анализа и металлографии оценена структура, изучены химический состав, строение поверхностных трещин и искусственно полученных изломов деталей. Проведен рентгеноспектральный микроанализ поверхности вскрытых трещин. Установлено снижение пластичности вследствие загрязнения материала деталей неметаллическими включениями.

Ключевые слова: фрактография, трещина, сталь, низкоуглеродистая сталь, разрушение

Для цитирования: Морозова Л.В. Установление причин образования поверхностных трещин в штампованных деталях из низкоуглеродистых сталей // Труды ВИАМ. 2024. № 11 (141). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-14-21.

Scientific article

DETERMINATION OF THE CAUSES OF THE FORMATION OF SURFACE CRACKS IN STAMPED PARTS MADE OF LOW-CARBON STEELS

L.V. Morozova¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. A comprehensive study of parts made of low-carbon steel grades DC04 and DX54D was carried out in order to establish the causes of the formation of surface cracks using optical and electron microscopy, chemical analysis and metallography, the structure was assessed, the chemical composition, the structure of surface cracks and artificially obtained fractures of parts were studied. An X-ray spectral microanalysis of the surface of the opened cracks was carried out. A decrease in ductility due to contamination of the parts material with non-metallic inclusions has been established.

Keywords: fractography, crack, steel, low-carbon steel, destruction

For citation: Morozova L.V. Determination of the causes of the formation of surface cracks in stamped parts made of low-carbon steels. *Trudy VIAM*, 2024, no. 11 (141), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-14-21.

Введение

Низкоуглеродистые стали помимо железа содержат углерод в качестве основного легирующего элемента, при этом его количество не превышает 0,3 %. Другие легирующие элементы либо добавляются в незначительных количествах, либо вовсе не используются [1].

Низкоуглеродистые стали составляют значительную долю всех производимых в настоящее время сталей. Они широко применяются при производстве разнообразных деталей для различных отраслей промышленности: от электронной до судостроительной. Например, в сфере строительства из данных сталей изготавливают арматуру, балки, гвозди, заклепки, швеллеры, уголки и др. Эти стали отличаются хорошей свариваемостью, что позволяет создавать из них разнообразные сварные металлоконструкции и применять различные методы сварки (электро-, газовую, электрошлаковую) при изготовлении деталей, для которых не подходит штампование.

В машиностроительной отрасли низкоуглеродистые стали используют при производстве различного транспорта. Благодаря низкому содержанию углерода эти стали сохраняют структуру при холодном деформировании и прокатке, обладают способностью перераспределять нагрузку, снижая ее в локальных очагах напряжения, тем самым обеспечивают необходимый уровень прочности при высокой пластичности и удобстве формования. Поскольку низкоуглеродистые стали хорошо поддаются холодной штамповке, из них производят рамы, кузовные детали сложной формы и другие компоненты автомобилей и сельскохозяйственной техники. На поверхности деталей из низкоуглеродистых сталей, произведенных методами холодной штамповки, как правило, не наблюдается трещин и надрывов, которые появляются при деформировании сталей с более высоким содержанием углерода. Кроме того, данный тип сталей применяется при изготовлении компонентов бытовой техники, корпусов электронных устройств и бытовых приборов [2].

В нефтегазовой и нефтеперерабатывающей промышленности применяют сталь с содержанием углерода $\leq 0,2\%$, устойчивую к водородному растрескиванию. Для этого расплав подвергают дополнительной очистке от серы и фосфора, получая в итоге однородную сталь без вредных примесей. Из низкоуглеродистой стали производят многокилометровые трубопроводы и сосуды под давлением [3].

К безусловным преимуществам низкоуглеродистых сталей можно отнести низкую стоимость, что делает их экономически привлекательным материалом, позволяет экономить металл и значительно снизить расходы. При этом низкоуглеродистые стали обладают конструкционной прочностью, надежностью, устойчивостью к износу и деформациям. Холодное прессование не вызывает выраженного снижения механической прочности материала [4].

При всех преимуществах низкоуглеродистые стали обладают и рядом недостатков. По сравнению с легированными и высокоуглеродистыми сталями низкоуглеродистые имеют сниженные характеристики прочности при растяжении. В определенных условиях данные стали более подвержены окислению и атмосферной коррозии. В случае необходимости применения низкоуглеродистой стали в условиях агрессивного внешнего воздействия на поверхность листов дополнительно наносят различные защитные покрытия, например цинковые. Жаростойкими данные стали тоже не являются, детали из низкоуглеродистых сталей не рассчитаны на работу в условиях повышенных температур [5].

Несмотря на то что низкоуглеродистые стали находят широкое применение благодаря универсальности и доступности, существует необходимость в разработке и применении более специализированных сталей, отвечающих разным требованиям, таких как коррозионно-, кислото- и жаростойких, с повышенной прочностью и устойчивостью к истиранию. Даже экономное легирование такими доступными элементами, как азот, заметно меняет свойства и улучшает характеристики стали [6–8].

В данной работе рассмотрены две марки стали, применяемые для холодного формования. Сталь DC04 низкоуглеродистая, используется в исходном состоянии при производстве деталей методами холодной штамповки. Сталь DX54D низкоуглеродистая легированная качественная горячеоцинкованная. Зачастую низкоуглеродистые

стали получают путем переработки вторичного сырья (металлолома), поэтому требуется качественная очистка от примесей, неизбежно попадающих в расплав. В свою очередь, к сталям для холодной штамповки предъявляют определенные требования по чистоте металла. Загрязнение стали неметаллическими включениями способно привести к снижению пластичности при деформировании, образованию трещин и надрывов на поверхности производимых деталей [9].

Всесторонняя проверка механических и физических свойств позволяет оценить несущую способность материала, спрогнозировать ресурс, работоспособность и устойчивость к повреждениям произведенных из него деталей, а также обоснованно рекомендовать применение определенного сплава или марки стали в зависимости от условий эксплуатации. Наиболее востребованные методики исследований относятся к области неразрушающего контроля, позволяющего проводить оценку состояния различных деталей и устройств без потери возможности их дальнейшей эксплуатации. Применение неразрушающих методов контроля, таких как люминесцентный и магнитопорошковый, позволяет выявить поверхностные дефекты (надрывы, трещины, питтинги), а также подповерхностные дефектные области и места с повышенными внутренними напряжениями, которые в дальнейшем могут привести к разрушениям и аварийным ситуациям [10].

К щадящим методам исследования также можно отнести измерение твердости, так как индентирование позволяет оценить механические свойства изделия при анализе небольшой области, определить сопротивление небольшим и значительным пластическим деформациям, т. е. данные, аналогичные полученным при определении предела текучести и предела прочности при растяжении соответственно. Зависимости, связывающие твердость с характеристиками прочности и пластичности, позволяют получить подробную информацию о механических свойствах, не нанося при этом значительных повреждений исследуемым деталям. Использование малогабаритных приборов дает возможность измерять твердость изделий как в макро-, так и в микрообъемах непосредственно в процессе эксплуатации [11].

Повышение общей надежности конструкций и сложных технических систем обеспечивается в том числе установлением причин, которые привели к разрушению входящих в них деталей. Это позволяет предусмотреть негативное воздействие различных факторов и принять меры по предотвращению похожих разрушений в дальнейшем [12–14].

В данной работе приведены результаты комплексного исследования деталей, изготовленных из низкоуглеродистых сталей марок DC04 и DX54D.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Материалы и методы

При исследовании причин формирования дефектов в виде трещин и надрывов на поверхности деталей из низкоуглеродистых сталей марок DC04 и DX54D в процессе их деформирования проведен анализ технической документации и применены как неразрушающие (люминесцентный), так и разрушающие (металлография, фрактография) методы контроля.

Из оцинкованной стали марки DX54D толщиной 0,65 мм отобраны фрагменты 1–3, из неоцинкованной стали марки DC04 толщиной 0,95 мм – фрагменты 4–6. Фрагменты 1 и 4 получены из партии удовлетворительного качества, без наличия дефектов, в которой не было отбраковки, фрагменты 2, 3, 5 и 6 – из деталей с дефектами (трещинами, надрывами).

Для удаления поверхностных загрязнений перед проведением исследований детали очистили с применением мыльного раствора и мягкой щетки, обезжирили с помощью ацетона особо чистого и высушили сжатым воздухом.

Осмотр дефектных участков при различных увеличениях проводили методами оптической микроскопии с применением конфокального оптического микроскопа. Для проведения металлографического анализа изготовили шлифы в плоскости, расположенной параллельно дефектам. Для выявления микроструктуры поверхность шлифов подвергли травлению водным раствором азотной кислоты.

Провели вскрытие отдельных дефектов. Разрушением при изгибе получены искусственные изломы на исходных листах в продольном и поперечном направлениях, изучено их строение. При выявлении включений в изломе и на поверхности деталей проведен качественный рентгеноспектральный микроанализ.

Металлографический и фрактографический анализ проводили методами электронной микроскопии с применением растрового электронного микроскопа с приставкой для проведения рентгеноспектрального микроанализа.

Люминесцентный контроль осуществляли с применением набора дефектоскопических материалов с особо высоким уровнем чувствительности по ГОСТ 18442–80, обеспечивающим выявление дефектов с минимальной шириной раскрытия 1 мкм и менее.

Химический состав определен экспресс-методом с помощью оптико-эмиссионного спектрометра, содержание серы, фосфора и углерода – с применением газоанализатора по ГОСТ 24018–91, твердость деталей – с помощью твердомера по методу Виккерса.

Результаты и обсуждение **Люминесцентный контроль**

При проведении капиллярного контроля на поверхности деталей выявлено интенсивное свечение множества индикаторных следов, представляющих собой несплошности в виде трещин, критичные I уровню чувствительности по ГОСТ 18442–80 (ширина раскрытия трещины менее 1 мкм).

Определение химического состава материала деталей

Для анализа отобраны фрагменты из партий, в которых возникли дефекты (металл, при переработке которого была значительная отбраковка по дефекту «неметаллические включения»).

Согласно данным химического анализа, материал деталей не соответствует требованиям нормативной документации для сталей DC04 и DX54D. Наиболее заметное отклонение от химического состава, указанного в стандартах, наблюдается по содержанию кремния, серы и фосфора (см. таблицу).

Химический состав материала деталей из сталей марок DC04 и DX54D

Сталь	Массовая доля элементов*, %					
	C	Mn	Si	Ti	S	P
DC04	<u>0,078</u> <0,08	<u>0,33</u> <0,40	<u>0,600</u> <0,025	–	<u>0,042</u> <0,025	<u>0,039</u> <0,025
DX54D	<u>0,10</u> <0,12	<u>0,55</u> <0,60	<u>0,75</u> <0,50	<u>0,29</u> <0,30	<u>0,050</u> <0,045	<u>0,30</u> <0,10
* Fe – основа. Примечание. В числителе указаны полученные значения, в знаменателе – в соответствии со стандартами EN 10130:2006 и EN 10346:2015 для сталей DC04 и DX54D соответственно.						

Анализ состояния поверхности и изломов в дефектных зонах

Предварительно определили толщину отобранных фрагментов деталей с помощью микрометра с остроконечной насадкой. Измерили толщину прямолинейных участков. В результате измерений выявлено снижение толщины фрагментов деталей из обеих сталей на ~(0,10–0,15) мм.

Методом рентгеноспектрального микроанализа подтверждено наличие цинкового покрытия на поверхности фрагментов деталей из стали DX54D. Толщина покрытия составляет ~20 мкм.

В ходе анализа фрагментов 1 (сталь DX54D) и 4 (сталь DC04) выявлена преимущественно ровная, бездефектная поверхность со следами пластической деформации. В искусственно полученных изломах разрушение прошло внутризеренно с формированием вязкого ямочного рельефа. Вид типичного ямочного рельефа представлен на рис. 1.

На поверхности фрагмента 2 (сталь DX54D) наблюдается дефект в виде трещины. В изломе, полученном после вскрытия трещины, выявлено скопление мелких и крупных частиц (рис. 2). В спектрограммах, снятых с поверхности частиц, присутствуют пики Al и Ca (рис. 3).

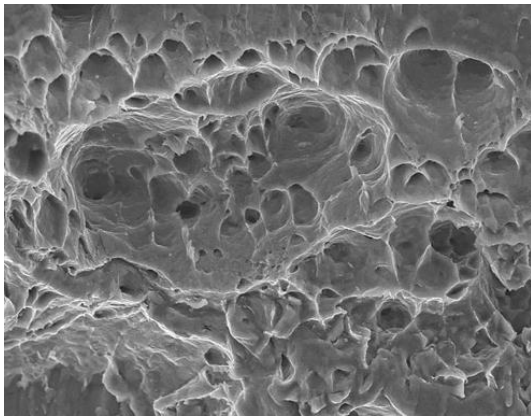


Рис. 1. Ямочный рельеф в искусственно полученном изломе ($\times 2000$)

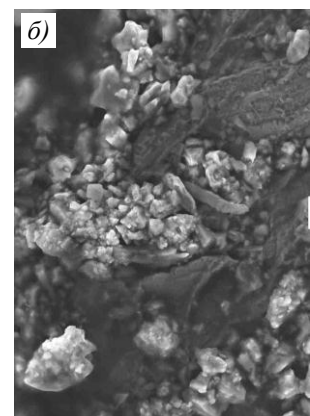
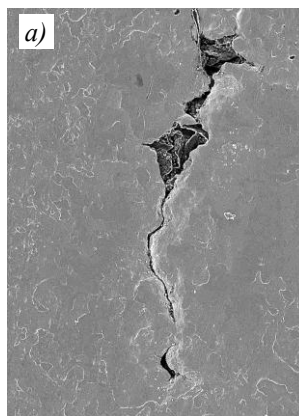


Рис. 2. Трещина на поверхности фрагмента 2 (а, $\times 70$) и частицы в трещине (б, $\times 1000$)

На поверхности фрагмента 3 (сталь DX54D) присутствуют надрывы и следы сдвиговой деформации. В искусственно полученном изломе также наблюдается скопление частиц разного размера. Как показал рентгеноспектральный микроанализ, состав частиц во фрагментах 2 и 3 аналогичен, в спектрограммах, снятых с поверхности частиц, также присутствуют пики Al и Ca (рис. 4).

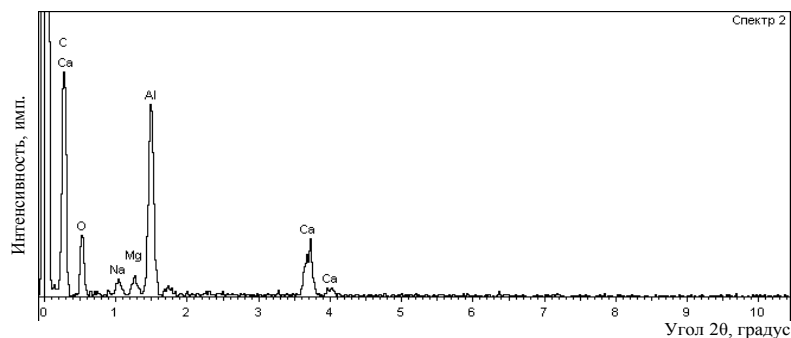


Рис. 3. Спектрограмма частиц в трещине фрагмента 2

На поверхности фрагмента 5 (сталь DC04) наблюдаются повреждение в виде цепочки трещин и складчатый рельеф, характерный для деформации посредством сдвига. В искусственно полученном изломе выявлено скопление мелких и крупных частиц. В спектрограммах, снятых с поверхности частиц, присутствуют пики Al, Ca и Si.

На поверхности фрагмента 6 (сталь DC04) присутствуют надрывы и следы сдвиговой деформации. В искусственно полученном изломе выявлены мелкие и

крупные частицы. В спектрограммах, снятых с поверхности включений, присутствуют пики Al и Si.

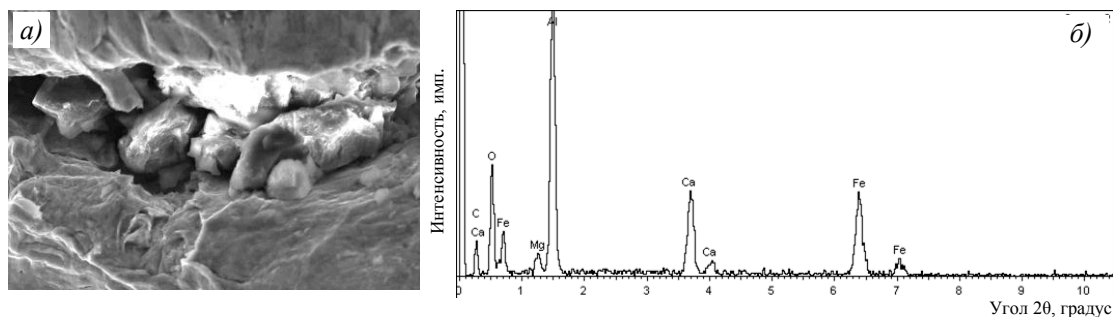


Рис. 4. Скопление частиц в надрыве фрагмента 3 (а, $\times 2000$) и спектрограмма частиц (б)

Металлографическое исследование материала фрагментов 2, 3, 5 и 6, выполненное на продольных шлифах, не подвергнутых травлению, подтвердило наличие многочисленных строчно расположенных скоплений частиц (рис. 5).

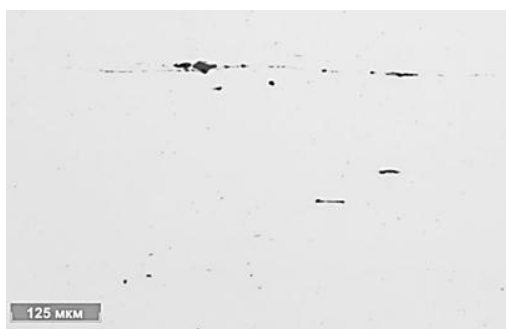


Рис. 5. Строчно расположенные частицы в материале деталей ($\times 100$)

Микроструктура деталей после травления типичная феррито-перлитная с вытянутыми вследствие холодной деформации зернами, размер которых соответствует 6 баллу. Размер зерна определяли по методике, описанной в ГОСТ 5639–82 [15]. Данный балл зерна рекомендован для сталей, подвергаемых холодной деформации, так как при более крупных зернах на поверхности деталей может формироваться шероховатая поверхность (дефект типа «апельсиновая корка»).

Твердость деталей составляет 90–95 HV, что соответствует пределу прочности 270–350 МПа, согласно стандарту EN 10139:2016.

Заключения

На основании проведенного комплексного исследования установлено, что в химическом составе материала деталей наблюдаются отклонения от требований стандартов EN 10130:2006 (для стали DC04) и EN 10346:2015 (для стали DX54D) по содержанию Al, Ca, Si.

В результате структурных исследований выявлена типичная феррито-перлитная смесь с вытянутыми вследствие холодной деформации зернами, размер которых соответствует 6 баллу. На продольных нетравленных шлифах присутствуют строчно расположенные скопления неметаллических включений.

С помощью рентгеноспектрального микроанализа установлено, что в дефектных зонах, выявленных на поверхности деталей после холодной деформации, наблюдаются скопления частиц на основе оксидов Al, Ca и Si. Такие же частицы присутствуют в изломах, проходящих перпендикулярно выявленным дефектам и в местах вскрытых дефектов.

Показано снижение толщины фрагментов деталей из обеих сталей в среднем на 0,10–0,15 мм.

Твердость деталей соответствует требованиям стандартов, предъявляемым к данному типу сталей.

Анализ бездефектных фрагментов из обеих сталей показал преимущественно ровную поверхность со следами пластической деформации. В искусственно полученных изломах разрушение пластичное, прошло по механизму ямочного разрыва.

Дефекты в виде надрывов и трещин на поверхности деталей являются следствием наличия скоплений частиц на основе оксидов Al, Ca и Si вблизи поверхности. Повышенное загрязнение металла неметаллическими включениями связано с условиями выплавки стали. Использование материала с подобными дефектами для ответственных деталей недопустимо.

Список источников

1. Марочник сталей и сплавов. 4-е изд., перераб. и доп. / под общ. ред. Ю.Г. Драгунова, А.С. Зубченко. М.: Машиностроение, 2014. 491 с.
2. Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной К.К. и др. Металловедение: учеб. в 2 т. / под общ. ред. В.С. Золоторевского. М.: ИД МИСИС, 2009. Т. 1. 496 с.
3. Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной К.К. и др. Металловедение: учеб. в 2 т. / под общ. ред. В.С. Золоторевского. М.: ИД МИСИС, 2009. Т. 2. 528 с.
4. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Многоуровневое масштабное комплексное исследование деформирования металлических материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.06.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-129-142.
5. Гуляев А.П. Металловедение: учеб. для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
6. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // *Тенденции и ориентиры инновационного развития России*. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
7. 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.
8. Севальнев Г.С., Анцыферова М.В., Дульнев К.В., Севальнева Т.Г., Власов И.И. Влияние концентрации азота на структуру и свойства экономнолегированной конструкционной стали // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 10–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-10-16.
9. Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов: в 2 т. М.: Металлургия, 1968. Т. 1. 596 с.
10. Леднев И.С. Магнитные методы неразрушающего контроля деталей авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2024. № 1 (74). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.06.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-1-111-120.
11. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Уткин Д.А. Методы определения механических характеристик материалов с помощью индентирования (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.06.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-104-118.
12. Гордеева Т.А., Жегина И.П. Анализ изломов при оценке надежности материалов. М.: Машиностроение, 1978. 200 с.
13. Клевцов Г.В., Ботвина Л.Р., Клевцова Н.А., Лимарь Л.В. Фрактодиагностика разрушения металлических материалов и конструкций. М.: МИСИС, 2007. 259 с.
14. Григоренко В.Б., Морозова Л.В. Применение растровой электронной микроскопии для изучения начальных стадий разрушения // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50). С. 77–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-77-87.
15. ГОСТ 5639–82. Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 21 с.

References

1. *Steel and Alloy Brand Book*. 4th ed., rev. and add. Ed. Yu.G. Dragunov, A.S. Zubchenko. Moscow: Mashinostroenie, 2014, 491 p.
2. Novikov I.I., Zolotarevsky V.S., Portnoy K.K. et al. *Metallurgy*: textbook in 2 vols. Ed. V.S. Zolotarevsky. Moscow: Publ. House MISIS, 2009, vol. 1, 496 p.
3. Novikov I.I., Zolotarevsky V.S., Portnoy K.K. et al. *Metallurgy*: textbook. in 2 vols. Ed. V.S. Zolotarevsky. Moscow: Publ. House MISIS, 2009, vol. 2, 528 p.
4. Erasov V.S., Oreshko E.I., Lutsenko A.N. Multilevel large-scale complex research of deformation of metal materials. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 07, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-129-142.
5. Gulyaev A.P. *Metal Science*: textbook for universities. 6th ed., rev. and add. Moscow: Metallurgiya, 1986, 544 p.
6. Kablov E.N. Key Problem – Materials. *Trends and Guidelines for Innovative Development of Russia*. Moscow: VIAM, 2015, pp. 458–464.
7. Kablov E.N., Bakradze M.M., Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE «VIAM» (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
8. Sevalnev G.S., Antsyferova M.V., Dulnev K.V., Sevalneva T.G., Vlasov I.I. Influence of nitrogen concentration on the structure and properties of sparingly alloyed structural steel. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 10–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-10-16.
9. Bernstein M.L. *Thermomechanical processing of metals and alloys*: in 2 vols. Moscow: Metallurgiya, 1968, vol. 1, 596 p.
10. Lednev I.S. Magnetic methods of non-destructive testing of aircraft parts. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 1 (74), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 07, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-1-111-120.
11. Oreshko E.I., Erasov V.S., Yakovlev N.O., Utkin D.A. Methods for determining the mechanical characteristics of materials using indentation (review). *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 07, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-104-118.
12. Gordeeva T.A., Zhegina I.P. *Analysis of fractures in assessing the reliability of materials*. Moscow: Mashinostroenie, 1978, 200 p.
13. Klevtsov G.V., Botvina L.R., Klevtsova N.A., Limar L.V. *Fractal diagnostics of destruction of metal materials and structures*. Moscow: MISIS, 2007, 259 p.
14. Grigorenko V.B., Morozova L.V. Application of the scanning electron microscopy for studying of initial destruction stages. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 77–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-77-87.
15. State Standard 5639–82. *Steels and alloys. Methods of detection and determination of grain size*. Moscow: Publ. House of Standards, 2003, 21 p.

Информация об авторах

Морозова Лариса Владимировна, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Larisa V. Morozova, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 22.07.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.08.2024.
The article was submitted 22.07.2024; approved and accepted for publication after reviewing 19.08.2024.

Научная статья

УДК 539.61

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-22-32

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ГАММА-АЛЮМИНИДА ТИТАНА TiAl

Р.Р. Акбулатов¹, А.П. Ефремова¹, И.А. Богачев¹, П.В. Панин¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Проведено экспериментальное исследование кинетики эволюции структуры в жаропрочных интерметаллидных TiAl-сплавах разных классов после высокотемпературных выдержек в интервале температур 900–1300 °C продолжительностью 15–240 мин. Построены диаграммы изотермических превращений «температура–время–фазовый состав» (Temperature–Time–Transformation – TTT-диаграммы), обобщающие данные по изотермическим фазовым превращениям в исследуемых сплавах с исходной структурой после селективного электронно-лучевого сплавления.

Ключевые слова: алюминид титана TiAl, бета-затвердевающие гамма-сплавы, перитектически затвердевающие гамма-сплавы, диаграммы изотермических превращений (TTT-диаграммы), термическая стабильность, рентгеноструктурный анализ, селективное электронно-лучевое сплавление (СЭЛС)

Для цитирования: Акбулатов Р.Р., Ефремова А.П., Богачев И.А., Панин П.В. Исследование кинетики изотермических фазовых превращений в жаропрочных сплавах на основе гамма-алюминид титана TiAl // Труды ВИАМ. 2024. № 11 (141). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-22-32.

Scientific article

STUDY OF ISOTHERMAL PHASE TRANSFORMATIONS KINETICS IN HEAT-RESISTANT ALLOYS BASED ON GAMMA TITANIUM ALUMINIDE TiAl

R.R. Akbulatov¹, A.P. Efremova¹, I.A. Bogachev¹, P.V. Panin¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. An experimental investigation of structure evolution kinetics in heat-resistant intermetallic TiAl-based alloys of various classes has been accomplished under the conditions of high-temperature exposures in the temperature range 900–1300 °C and durations of 15–240 min. The Temperature–Time–Transformation diagrams (TTT-diagrams) have been constructed to summarize data on isothermal phase transformations in the studied alloys with initial structures after selective electron beam melting.

Keywords: titanium aluminide TiAl, beta-solidifying gamma alloys, peritectically solidified gamma alloys, Temperature–Time–Transformation (TTT) diagrams, thermal stability, X-ray diffraction (XRD) analysis, selective electron beam melting (SEBM)

For citation: Akbulatov R.R., Efremova A.P., Bogachev I.A., Panin P.V. Study of isothermal phase transformations kinetics in heat-resistant alloys based on gamma titanium aluminide TiAl. *Trudy VIAM*, 2024, no. 11 (141), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-22-32.

Введение

Интерметаллидные сплавы на основе гамма-алюминиды титана (γ -TiAl) представляют собой легкие жаропрочные материалы для высокотемпературного применения – например, в деталях авиационных двигателей, таких как лопатки турбины низкого давления, способные выдерживать рабочие температуры до 700–800 °С, которые ограничены температурой хрупко-вязкого перехода [1–3].

Разрабатываемые в настоящее время TiAl-сплавы обеспечивают сбалансированное сочетание высокого предела ползучести и достаточной пластичности как при комнатной, так и при эксплуатационных температурах. Однако гамма-сплавы подвержены нестабильности микроструктуры при длительных термических воздействиях и ползучести, что негативно сказывается на их механических свойствах. Оптимальное сочетание кратковременных и длительных механических свойств гамма-сплавов может достигаться за счет мелкозернистой структуры ламельного типа с размером внутризеренных пластинчатых колоний <100 мкм [4–7].

Одним из наиболее традиционных путей формирования требуемого типа структурного состояния является термомеханическая обработка (ТМО). Кроме того, для гамма-сплавов, полученных методами литья или аддитивных технологий, необходимо проведение постобработки, которая в большинстве случаев заключается в комбинации горячего изостатического прессования (ГИП) и термической обработки (ТО), технологические схемы которых изменяются в зависимости от системы легирования [8–12]. Однако влияние режимов вышеперечисленных видов обработки на свойства интерметаллидных сплавов многокомпонентных систем Ti–Al–Cr–Nb и Ti–Al–V–Nb–Cr–РЗЭ (редкоземельные элементы) изучено не в полной мере. Так, в научно-технической литературе опубликованных систематизированных данных недостаточно для осуществления рационального выбора технологических параметров высокотемпературных обработок (ТМО, ГИП, ТО) применительно к TiAl-сплавам первого и второго поколений, которые содержат алюминий в количестве до 47–51 % (атомн.) и кристаллизуются по перитектической реакции $L + \beta \rightarrow \alpha$, а также третьего и последующих поколений, затвердевающих через β -фазу, с пониженным содержанием алюминия – до ~44 % (атомн.), в том числе с модифицирующими добавками РЗЭ [13–16].

Процессы структурообразования в металлических сплавах при высокотемпературных выдержках, которые сопровождают технологические стадии получения и обработки материала, определяются механизмом и кинетикой распада нестабильных или метастабильных фаз в изотермических условиях. Для описания качественных изменений фазового состава и кинетики фазовых превращений используют два вида специальных диаграмм – диаграммы превращений при непрерывном охлаждении (Continuous–Cooling–Transformation – CCT-диаграммы) и диаграммы изотермических превращений «температура–время–фазовый состав» (Temperature–Time–Transformation – ТТТ-диаграммы). Последние являются предпочтительными для описания превращений при изотермических выдержках. Такие диаграммы изображаются в координатах «температура (T)–время (t)» с логарифмической временной шкалой [17, 18].

Цель данной работы – исследование кинетики и построение диаграмм изотермических фазовых превращений в жаропрочных интерметаллидных TiAl-сплавах разных классов в состоянии после селективного электронно-лучевого синтеза.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 7.1. «Интерметаллидные сплавы на основе титана» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [19–22] и относится к направлению Н1 – «Переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам

конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта» Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации. Исследования проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда: проект «Получение и исследование легких жаропрочных сплавов на основе интерметаллидов гамма-TiAl и орто-Ti₂AlNb, синтезированных по аддитивной технологии полного цикла методом селективного электронно-лучевого сплавления» (грант № 24-19-00717).

Материалы и методы

Экспериментальные исследования кинетики эволюции структуры проведены на двух TiAl-сплавах. Объектами исследований являлись:

– новый отечественный интерметаллидный бета-затвердевающий гамма-сплав номинального состава Ti-44,5Al-2V-1Nb-2Cr-0,1Gd в % (атомн.) (Ti-31,0Al-2,5V-2,5Nb-2,5Cr-0,4Gd в % (по массе)), разработанный в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [23];

– зарубежный интерметаллидный перитектический гамма-сплав Ti-4822 номинального состава Ti-48Al-2Cr-2Nb в % (атомн.) (Ti-33,5Al-2,7Cr-4,8Nb в % (по массе)), разработанный в США фирмой General Electric Co (GE) [24].

Для выплавки слитков использована комбинированная технологическая схема, включающая вакуумно-дуговой переплав (ВДП) с расходуемым электродом и вакуумно-индукционный переплав (ВИП) на плавильно-заливочной установке с «холодным» тиглем, с заливкой расплава в стальную кокиль с внутренним диаметром 73 мм. Слитки двойного переплава (ВДП + ВИП) вновь подвергали вакуумно-дуговому переплаву для получения шихтовых цилиндрических заготовок (электрод Ø80 мм) тройного переплава ВДП + ВИП + ВДП [25], из которых методом бестигельной газовой атомизации на установке вакуумной индукционной плавки и гранулирования получали металлопорошковую композицию (МПК). Извлеченный из приемного бункера атомайзера порошок подвергали сепарации для удаления скрапа и частиц порошка с размером >160 мкм; фракцию <10 мкм отделяли на газодинамическом классификаторе. Методом сухого просеивания в ситовом анализаторе получали целевую фракцию МПК с размером частиц 40–100 мкм, которая использовалась для синтеза образцов методом селективного электронно-лучевого сплавления – СЭЛС.

Этим методом по ранее разработанным режимам [26, 27] синтезированы заготовки образцов размером ~(11×11×40) мм. Ориентация синтеза вертикальная Z/90°, т. е. образцы выращивали перпендикулярно платформе построения (принятые условные обозначения приведены в соответствии с ГОСТ Р 59929–2021 «Аддитивные технологии. Данные об образцах для испытаний, изготовленных с применением аддитивных технологических процессов. Общие требования» (введен с 01.01.2022 г.)).

Более подробное описание технологических процессов и оборудования для заготовительного производства исходных слитков, шихтовых заготовок (электродов) и МПК приведено в работах [28–31].

Исследования проведены на темплатах размером 11×11×20 мм, вырезанных поперек направления построения Z/90° методом электроискровой эрозии из синтезированных заготовок. Образцы подвергали изотермическим выдержкам в печи с воздушной атмосферой в течение 15, 30, 60, 120 и 240 мин при различных температурах, имитирующих температурно-временные условия потенциально применимых обработок (ТМО, ГИП, ТО), с последующей закалкой в холодной воде.

Анализ химического состава синтезированных заготовок образцов проведен спектральным методом на рентгенофлуоресцентном спектрометре и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой. Концентрации примесей (C, S, O, N, H) определены методом вакуум-экстракции.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) [32] для определения фазового состава проводили на дифрактометре с вертикальным гониометром в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении при температуре 20 °С в интервале углов дифракции $2\theta = 20\text{--}80$ градусов с шагом 0,01 градуса. Экспериментальные дифрактограммы обрабатывали с использованием встроенного программного обеспечения и базы данных порошковой дифракции JCPDS-PDF-2:

- для $\gamma\text{-TiAl}$ ($L1_0$): № 01-074-4580, № 01-081-9785;
- для $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ ($D0_{19}$): № 00-052-0859;
- для $\alpha\text{-Ti}$ (A3): № 00-044-1294;
- для $\beta\text{-Ti}$ (A2) и β_0 (B2): № 00-044-1288.

Пробоподготовку для РСА осуществляли стандартными металлографическими методами механического шлифования/полирования в сочетании с финишной электролитической полировкой и последующим травлением полученных микрошлифов в реагенте состава, % (объемн.): 25 HF + 75 HNO_3 .

Моделирование квазибинарных политермических разрезов для исследуемых многокомпонентных систем $\text{Ti}\text{--}(35\text{--}50)\text{Al}\text{--}2\text{V}\text{--}1\text{Nb}\text{--}2\text{Cr}$ и $\text{Ti}\text{--}(35\text{--}50)\text{Al}\text{--}2\text{Cr}\text{--}2\text{Nb}$ в % (атомн.) проведено с помощью специализированного программного комплекса.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

Гамма-сплавами называют сплавы системы $\text{Ti}\text{--Al}$, фазовый состав которых представлен как одной γ -фазой, так и двухфазной смесью $\gamma + \alpha_2$ [1, 2, 33]. Основу гамма-сплавов составляет интерметаллидное соединение – алюминид титана эквиатомного состава (TiAl). Интерметаллид TiAl имеет упорядоченную гранецентрированную тетрагонально-искаженную структуру $L1_0$ по классификации Strukturbericht. В системе $\text{Ti}\text{--Al}$ концентрационная область гомогенности γ -фазы на основе TiAl при комнатной температуре довольно велика и находится в диапазоне от 50 до 66 % (атомн.). Помимо $\gamma\text{-TiAl}$, в двухфазных и многофазных гамма-сплавах присутствует α_2 -фаза на основе другого интерметаллида – Ti_3Al ($D0_{19}$), а также β -фаза, у которой кубическая объемноцентрированная структура часто бывает упорядочена по типу B2 (β_0 -фаза).

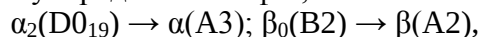
Для построения диаграмм изотермических превращений (ТТТ-диаграмм) в лабораторных печах проводят изотермические выдержки при интересующих температурах в течение различного времени экспозиции. Затем возможны два варианта проведения обработки:

– *в печах с воздушной атмосферой* – закалка образцов после выдержек с определенным (дискретным) шагом и далее – исследование структуры и фазового состава методами металлографического и рентгеноструктурного анализов;

– *в вакуумных печах* – после выдержек образцы исследуют *in situ* с помощью высокотемпературной рентгенографии (при соответствующих температурах).

В последнем случае, несмотря на преимущество, заключающееся в непосредственном определении фазового состава при определенных температурах, очень сложно реализовать исследование для небольших по продолжительности экспозиций (от нескольких минут до 1 ч), что связано с временными затратами на нагрев образцов в высокотемпературной рентгеновской камере. Поэтому в данной работе изотермические выдержки проведены в соответствии с первым вариантом.

Анализ полученных изображений микроструктуры закаленных образцов позволяет изучить распад γ -фазы при температуре 1300 °C ($\alpha + \gamma \rightarrow \alpha$), но для основных фазовых превращений, которые протекают в выбранных температурных интервалах, связанных с разупорядочением упорядоченных фаз, а именно:



металлографический анализ практически не дает полезной информации. Поэтому основным методом качественного и количественного анализа фазового состава остается PCA.

Температурные интервалы проведения эксперимента определены по результатам анализа политермических разрезов для соответствующих систем легирования исследуемых гамма-сплавов (рис. 1). Так, для бета-затвердевающего сплава состава (в % (атомн.)) Ti-44,5Al-2V-1Nb-2Cr-0,1Gd температурный интервал составил 1000–1300 °C, а для перитектического сплава состава (в % (атомн.)) Ti-48Al-2Cr-2Nb: 900–1200 °C. Все образцы предварительно подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 900 °C.

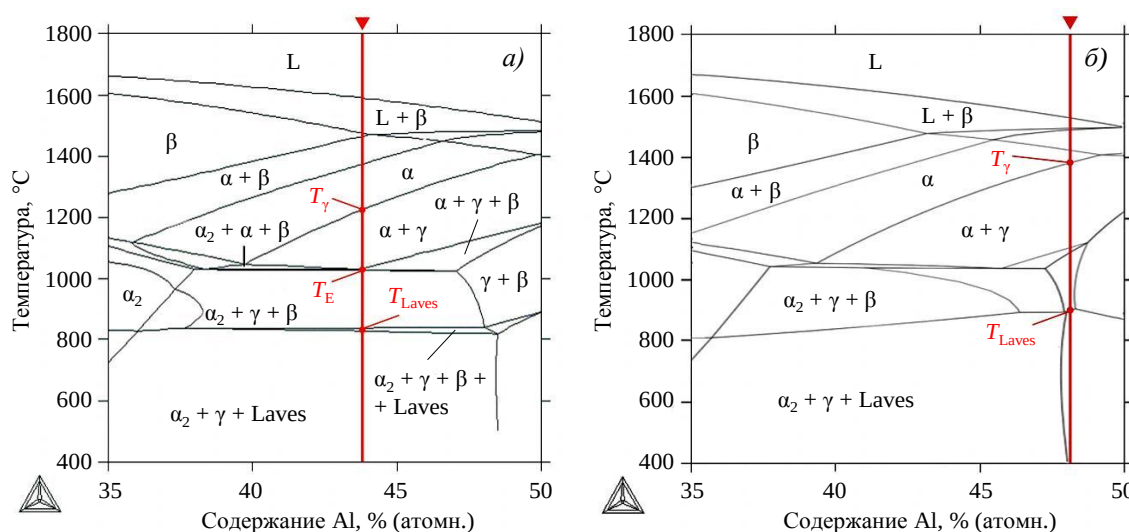


Рис. 1. Смоделированные политермические разрезы для многокомпонентных систем Ti- x Al-2V-1Nb-2Cr (а) и Ti- x Al-2Cr-2Nb (б) в диапазоне концентраций $x = 35$ –50 % (атомн.) Al с нанесенными фигуративными линиями исследуемых TiAl-сплавов с номинальным содержанием 44,5 (а) и 48,0 % (атомн.) Al (б). Условные обозначения критических точек (температур, °C): T_γ – температура перехода (α)/($\alpha+\gamma$); T_E – температура эвтектического превращения $\alpha \leftrightarrow \alpha_2 + \gamma + \beta$; T_{Laves} – температура выделения фаз(ы) Лавеса

Номинальный и усредненный фактический составы (композиции) синтезированных образцов из исследуемых TiAl-сплавов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав синтезированных образцов из исследуемых TiAl-сплавов после СЭЛС

Класс TiAl-сплава, номинальный и фактический* составы образцов после СЭЛС		Содержание элементов, % (атомн.)						
		Ti	Al	V	Nb	Cr	Gd	Примеси (не более)**
Бета- затвердевающий	Номин.	Основа	44,5	2	1	2	0,1	–
	Факт.	50,07	44,8	1,90	1,00	2,00	0,1	0,13
Перитектический (Ti-4822)	Номин.	Основа	48,0	–	2	2	–	–
	Факт.	48,05	47,9	–	1,95	1,95	–	0,15

* Приведены усредненные значения фактического содержания легирующих элементов по результатам спектрального анализа не менее трех проб от синтезированных заготовок на рентгенофлуоресцентном спектрометре и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой.

** Приведено суммарное содержание примесей (C, S, O, N, H).

В табл. 2 приведены результаты РСА для исследованных образцов после изотермической выдержки в выбранных интервалах температур и последующей закалки.

Таблица 2

Качественный фазовый состав закаленных синтезированных образцов из исследуемых TiAl-сплавов различных составов (в % (атомн.)) при температуре 20 °C после изотермических выдержек

Продолжительность выдержки, мин	Фазовый состав* после изотермических выдержек при температуре, °C				
	900	1000	1100	1200	1300
Бета-затвердевающий сплав (Ti-44,5Al-2V-1Nb-2Cr-0,1Gd)					
15	–	$\alpha_2 + \gamma + \beta_0$	$\alpha_2 + \gamma + \beta_0$	$\alpha_2 + \gamma + \beta_0$	$\alpha_2 + \gamma + [\beta_0 + \beta]$
30	–	$\alpha_2 + \gamma + \beta_0$	$\alpha_2 + \gamma + [\beta_0 + \beta]$	$\alpha_2 + \gamma + \beta$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + \beta$
60	–	$\alpha_2 + \gamma + [\beta_0 + \beta]$	$\alpha_2 + \gamma + \beta$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + (\beta)$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + (\text{Ti, Al, Nb})$
120	–	$\alpha_2 + \gamma + \beta$	$\alpha_2 + \gamma + \beta$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + (\beta)$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + (\text{Ti, Al, Nb})$
240	–	$\alpha_2 + \gamma + \beta$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + \beta$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + (\beta)$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + (\text{Ti, Al, Nb})$
Перитектический сплав Ti-4822 (Ti-48Al-2Cr-2Nb)					
15	$\alpha_2 + \gamma + \beta_0/\text{Laves}$	$\alpha_2 + \gamma + \beta_0/\text{Laves}$	$\alpha_2 + \gamma + \beta_0$	$\alpha_2 + \gamma + \beta$	–
30	$\alpha_2 + \gamma + \beta_0/\text{Laves}$	$\alpha_2 + \gamma + \beta_0$	$\alpha_2 + \gamma + [\beta_0 + \beta]$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + \beta$	–
60	$\alpha_2 + \gamma + \beta_0/\text{Laves}$	$\alpha_2 + \gamma + [\beta_0 + \beta]$	$\alpha_2 + \gamma + \beta$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + \beta$	–
120	$\alpha_2 + \gamma + [\beta_0 + \beta]$	$\alpha_2 + \gamma + \beta_0$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + \beta$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + \beta$	–
240	$\alpha_2 + \gamma + \beta$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + \beta$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma + \beta$	$[\alpha_2 + \alpha] + \gamma$	–

* Символы фаз в круглых скобках обозначают следовое количество (объемную долю) соответствующей фазы в структуре; символы фаз в квадратных скобках обозначают, что их идентификация по отдельности методом РСА осложнено вследствие схожести кристаллической структуры.

По результатам проведенных исследований построены диаграммы изотермических превращений (ТТТ-диаграммы) для двух TiAl-сплавов составов, % (атомн.): Ti-44,5Al-2V-1Nb-2Cr-0,1Gd (рис. 2, а) и Ti-48Al-2Cr-2Nb (рис. 2, б) в синтезированном состоянии (после СЭЛС).

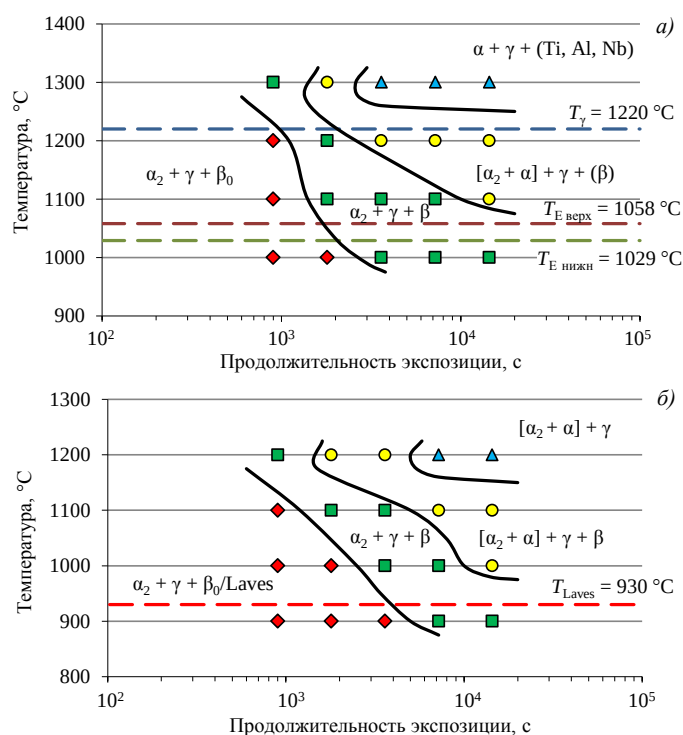


Рис. 2. Обобщенные ТТТ-диаграммы для TiAl-сплавов составов, % (атомн.): Ti-44,5Al-2V-1Nb-2Cr-0,1Gd (а) и Ti-48Al-2Cr-2Nb (б) в синтезированном состоянии (после СЭЛС)

Построенные ТТТ-диаграммы являются эффективным и простым способом для оценки кинетики фазовых превращений в исследуемых сплавах в процессе изотермической экспозиции при температурах $[\alpha + \gamma]$ - и $[\alpha_2 + \gamma + (\beta)]$ -областей.

Заключения

В бета-затвердевающем TiAl-сплаве состава Ti-44,5Al-2V-1Nb-2Cr-0,1Gd (в % (атомн.)), имеющем при комнатной температуре равновесный фазовый состав $(\alpha_2 + \gamma + \beta_0)$, разупорядочение $\beta_0(B2) \rightarrow \beta(A2)$ завершается более чем за 45 мин при температуре 1000 °С, за 15–30 мин – при температуре 1100 °С и практически сразу – при температурах 1200 и 1300 °С. Начальные процессы разупорядочения $\alpha_2(D0_{19}) \rightarrow \alpha(A3)$ инициируются после выдержек более 30 и 15 мин при температурах 1200 и 1300 °С соответственно. Фаза(ы) Лавеса (типа C14, $Ti(Cr, Al)_2$), спрогнозированные моделированием, в исследуемом TiAl-сплаве не обнаружены.

В перитектическом TiAl-сплаве состава Ti-48Al-2Cr-2Nb (в % (атомн.)) процессы разупорядочения $\beta_0(B2) \rightarrow \beta(A2)$ и одновременно растворения фаз(ы) Лавеса типа $(TiNb)Cr_2$ [34, 35] завершаются менее чем за 60–80 мин при температуре 900 °С, за 30–60 мин – при температуре 1000 °С, менее чем за 30 мин – при температуре 1100 °С и практически сразу – при температуре 1200 °С. Разупорядочение $\alpha_2(D0_{19}) \rightarrow \alpha(A3)$ наблюдается после выдержек при температурах 1000 и 1100 °С в течение более 120 и 60 мин соответственно. При температуре 1200 °С в процессе изотермической выдержки до ~ (60–90) мин происходит изменение соотношения объемных долей α_2 - и γ -фаз без изменения качественного фазового состава, а при увеличении времени выдержки до 120 мин и более – растворение β -фазы.

Экспериментальные результаты имеют ряд отличий от результатов термодинамического моделирования по температурам фазовых превращений. По-видимому, это можно объяснить тем, что энергия межатомных связей в неупорядоченных растворных фазах (L, β, α) ниже, и поэтому превращения с этими фазами происходят легче (не требуются большие степени переохлаждения/перегрева) в отличие от упорядоченных фаз ($\alpha_2, \gamma, \beta_0$), для распада которых требуются более высокие энергии и повышенные температуры – эти закономерности довольно сложно учесть в любой математической модели, включая алгоритм CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams).

Благодарности

Авторы выражают благодарность П.Н. Медведеву и П.Л. Журавлевой (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, г. Москва) за помощь в проведении исследований методом РСА.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00717, <https://rscf.ru/project/24-19-00717/>.

Список источников

1. Kim Y.-W., Kim S.-L. Advances in gammalloy materials–processes–application technology: successes, dilemmas, and future // Journal of Metals. 2018. Vol. 70. P. 553–560. DOI: 10.1007/s11837-018-2747-x.
2. Appel F., Paul J.D.H., Oehring M. Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co, KGaA, 2011. 745 p.
3. Kablov E.N., Nochovnaya N.A., Panin P.V., Alekseev E.B., Novak A.V. Study of the structure and properties of heat-resistant alloys based on titanium aluminides with gadolinium microadditives // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Vol. 8. No. 4. P. 634–641. DOI: 10.1134/S2075113317040116.

4. Mayer S., Erdely P., Fischer F.D. et al. Intermetallic β -solidifying γ -TiAl based alloys – from fundamental research to application // *Advanced Engineering Materials*. 2017. Vol. 19. Art. 1600735.
5. Clemens H., Mayer S. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2013. Vol. 15. P. 191–215.
6. Wimler D., Lindemann J., Reith M. et al. Designing advanced intermetallic titanium aluminide alloys for additive manufacturing // *Intermetallics*. 2021. Vol. 131. Art. 107109.
7. Chen W., Yang Y., Liu L.L. et al. Microstructure control and tensile properties of EBM γ -TiAl // *Aeronautical Manufacturing Technology*. 2017. Vol. 1-2. P. 37–41.
8. Körner C. Additive manufacturing of metallic components by selective electron beam melting – a review // *International Materials Reviews*. 2016. Vol. 61. No. 5. P. 361–377.
9. Murr L.E., Gaytan S.M., Ramirez D.A. et al. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies // *Journal of Materials Science and Technology*. 2012. Vol. 28. P. 1–14.
10. Wartbichler R., Clemens H., Mayer S. Electron beam melting of a β -solidifying intermetallic titanium aluminide alloy // *Advanced Engineering Materials*. 2019. Vol. 21. Art. 1900800.
11. Reith M., Franke M., Schloffer M., Körner C. Processing 4th generation titanium aluminides via electron beam based additive manufacturing – characterization of microstructure and mechanical properties // *Materialia*. 2020. Vol. 14. Art. 100902.
12. Schwerdtfeger J., Körner C. Selective electron beam melting of Ti-48Al-2Nb-2Cr: microstructure and aluminium loss // *Intermetallics*. 2014. Vol. 49. P. 29–35.
13. Panin P.V., Zavodov A.V., Lukina E.A. Effect of thermal exposure on microstructure evolution and mechanical properties of cast beta-solidifying TiAl-based alloy doped with Gd // *Intermetallics*. 2022. Vol. 145. Art. 107534. DOI: 10.1016/j.intermet.2022.107534.
14. Xia K., Wu X., Song D. Effects of Gd addition, lamellar spacing and loading direction on creep behavior of a fully lamellar Ti-44Al-1Mn-2.5Nb alloy // *Acta Materialia*. 2004. Vol. 52. P. 841–849. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.10.018.
15. Chen Y.Y., Li B.H., Kong F.T. Microstructural refinement and mechanical properties of Y-bearing TiAl alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 457. P. 265–269. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.03.050.
16. Li W., Inkson B., Horita Z., Xia K. Microstructure observations in rare earth element Gd-modified Ti-44 at% Al // *Intermetallics*. 2000. Vol. 8. P. 519–523. DOI: 10.1016/S0966-9795(99)00156-9.
17. Lütjering G., Williams J.C. *Titanium*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 406 p.
18. Panin P.V., Lukina E.A., Shiryaev A.A. Temperature–Time–Transformation diagrams construction for beta-solidifying TiAl-based alloy in as-cast condition // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering (FarEastCon-2020)*. 2021. Vol. 1079. Art. 062010. DOI: 10.1088/1757-899X/1079/6/062010.
19. 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.
20. 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.
21. Алексеев Е.Б., Ночовная Н.А., Новак А.В., Панин П.В. Деформируемый интерметаллидный титановый орто-сплав, легированный иттрием. Часть 1. Исследование микроструктуры слитка и построение реологических кривых // *Труды ВИАМ*. 2018. №6 (66). Ст. 02. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 09.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-6-12-21.
22. 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: 09.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-16-27.
23. Сплав на основе интерметаллида титана и изделие, выполненное из него: пат. 2606368 Рос. Федерация; заявл. 15.10.15; опубл. 10.01.17.

24. Titanium aluminum alloys modified by chromium and niobium and method of preparation: pat. US 4879092; appl. 03.06.88; publ. 07.11.89.
25. Дуюнова В.А., Оглодков М.С., Путырский С.В., Кочетков А.С., Зуева О.В. Современные технологии выплавки слитков титановых сплавов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 09.08.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-30-40.
26. Панин П.В., Лукина Е.А., Богачев И.А., Медведев П.Н., Наприенко С.А. Аддитивный синтез TiAl-сплава системы Ti–Al–V–Nb–Cr–Gd методом селективного электронно-лучевого сплавления // *Металлург*. 2023. № 3. С. 55–65. DOI: 10.52351/00260827_2023_03_55.
27. Панин П.В., Лукина Е.А., Богачев И.А., Наприенко С.А. Влияние технологических параметров селективного электронно-лучевого сплавления на химический состав, микроструктуру и пористость TiAl-сплава системы Ti–Al–V–Nb–Cr–Gd // *Металлург*. 2023. № 5. С. 54–66.
28. Spitans S., Franz H., Baake E. Numerical modelling and optimization of the electrode induction melting for inert gas atomization (EIGA) // *Proceedings of 11th PAMIR International Conference – Fundamental and Applied MHD*. Reims, 2019. P. 327–331.
29. Князев А.Е., Востриков А.В. Рассев порошков в аддитивном и гранульном производствах (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 11 (93). Ст. 02. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 09.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-11-20.
30. Алишин М.И., Князев А.Е. Производство металлопорошковых композиций высокой чистоты титановых сплавов методом индукционной газовой атомизации для аддитивных технологий // *Труды ВИАМ*. 2017. № 11 (59). Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 09.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-5-5.
31. 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.
32. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E. et al. Rietveld refinement guidelines // *Journal of Applied Crystallography*. 1999. Vol. 32. P. 36–50. DOI: 10.1107/S0021889898009856.
33. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник. М.: ВИЛС–МАТИ. 2009. 520 с.
34. Murray J.L. The Cr–Ti (chromium-titanium) system // *Bulletin of Alloys Phase Diagrams*. 1981. Vol. 2. No. 2. P. 174–181.
35. Venkatraman M., Neumann J.P. Cr–Nb (chromium-niobium) system // *Bulletin of Alloys Phase Diagrams*. 1986. Vol. 7. No. 5. P. 462–466.

References

1. Kim Y.-W., Kim S.-L. Advances in gammalloy materials–processes–application technology: successes, dilemmas, and future. *Journal of Metals*, 2018, vol. 70, pp. 553–560. DOI: 10.1007/s11837-018-2747-x.
2. Appel F., Paul J.D.H., Oehring M. *Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co, KGaA, 2011, 745 p.
3. Kablov E.N., Nochovnaya N.A., Panin P.V., Alekseev E.B., Novak A.V. Study of the structure and properties of heat-resistant alloys based on titanium aluminides with gadolinium microadditives. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2017, vol. 8, no. 4, pp. 634–641. DOI: 10.1134/S2075113317040116.
4. Mayer S., Erdely P., Fischer F.D. et al. Intermetallic β -solidifying γ -TiAl based alloys – from fundamental research to application. *Advanced Engineering Materials*, 2017, vol. 19, art. 1600735.
5. Clemens H., Mayer S. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys. *Advanced Engineering Materials*, 2013, vol. 15, pp. 191–215.
6. Wimler D., Lindemann J., Reith M. et al. Designing advanced intermetallic titanium aluminide alloys for additive manufacturing. *Intermetallics*, 2021, vol. 131, art. 107109.
7. Chen W., Yang Y., Liu L.L. et al. Microstructure control and tensile properties of EBM γ -TiAl. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2017, vol. 1-2, pp. 37–41.

8. Körner C. Additive manufacturing of metallic components by selective electron beam melting – a review. *International Materials Reviews*, 2016, vol. 61, no. 5, pp. 361–377.
9. Murr L.E., Gaytan S.M., Ramirez D.A. et al. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies. *Journal of Materials Science and Technology*, 2012, vol. 28, pp. 1–14.
10. Wartbichler R., Clemens H., Mayer S. Electron beam melting of a β -solidifying intermetallic titanium aluminide alloy. *Advanced Engineering Materials*, 2019, vol. 21, art. 1900800.
11. Reith M., Franke M., Schloffer M., Körner C. Processing 4th generation titanium aluminides via electron beam based additive manufacturing – characterization of microstructure and mechanical properties. *Materialia*, 2020, vol. 14, art. 100902.
12. Schwerdtfeger J., Körner C. Selective electron beam melting of Ti-48Al-2Nb-2Cr: microstructure and aluminium loss. *Intermetallics*, 2014, vol. 49, pp. 29–35.
13. Panin P.V., Zavodov A.V., Lukina E.A. Effect of thermal exposure on microstructure evolution and mechanical properties of cast beta-solidifying TiAl-based alloy doped with Gd. *Intermetallics*, 2022, vol. 145, art. 107534. DOI: 10.1016/j.intermet.2022.107534.
14. Xia K., Wu X., Song D. Effects of Gd addition, lamellar spacing and loading direction on creep behavior of a fully lamellar Ti-44Al-1Mn-2.5Nb alloy. *Acta Materialia*, 2004, vol. 52, pp. 841–849. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.10.018.
15. Chen Y.Y., Li B.H., Kong F.T. Microstructural refinement and mechanical properties of Y-bearing TiAl alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, vol. 457, pp. 265–269. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.03.050.
16. Li W., Inkson B., Horita Z., Xia K. Microstructure observations in rare earth element Gd-modified Ti-44 at% Al. *Intermetallics*, 2000, vol. 8, pp. 519–523. DOI: 10.1016/S0966-9795(99)00156-9.
17. Lütjering G., Williams J.C. *Titanium*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2003, 406 p.
18. Panin P.V., Lukina E.A., Shiryayev A.A. Temperature–Time–Transformation diagrams construction for beta-solidifying TiAl-based alloy in as-cast condition. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering (FarEastCon-2020)*, 2021, vol. 1079, art. 062010. DOI: 10.1088/1757-899X/1079/6/062010.
19. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
20. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
21. Alekseev E.B., Nochovnaya N.A., Novak A.V., Panin P.V. Wrought intermetallic titanium ortho alloy doped with yttrium Part 1. Research on ingot microstructure and rheological curves plotting. *Trudy VIAM*, 2018, no. 6 (66), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 09, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-6-12-21.
22. Vasilev A.I., Putyrskiy S.V., Korotchenko A.Yu., Anisimova A.Yu. MIM technology as a method of manufacturing precision parts from metal-powder compositions, including titanium alloys (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 3 (97), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 09, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-16-27.
23. *Alloy based on titanium intermetallic compound and a product made from it*: pat. 2606368 Rus. Federation; appl. 15.10.15; publ. 10.01.17.
24. *Titanium aluminum alloys modified by chromium and niobium and method of preparation*: pat. US 4879092; appl. 03.06.88; publ. 07.11.89.
25. Duyunova V.A., Oglodkov M.S., Putyrskiy S.V., Kochetkov A.S., Zueva O.V. Modern technologies for melting titanium alloy ingots (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 09, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-30-40.
26. Panin P.V., Lukina E.A., Bogachev I.A., Medvedev P.N., Naprienko S.A. Additive synthesis of TiAl alloy of the Ti–Al–V–Nb–Cr–Gd system by selective electron beam melting. *Metallurg*, 2023, no. 3, pp. 55–65. DOI: 10.52351/00260827_2023_03_55.

27. Panin P.V., Lukina E.A., Bogachev I.A., Naprienko S.A. Influence of technological parameters of selective electron beam melting on the chemical composition, microstructure and porosity of TiAl alloy of the Ti–Al–V–Nb–Cr–Gd system. *Metallurg*, 2023, no. 5, pp.54–66.
28. Spitans S., Franz H., Baake E. Numerical modelling and optimization of the electrode induction melting for inert gas atomization (EIGA). *Proceedings of 11th PAMIR International Conference – Fundamental and Applied MHD*. Reims, 2019, pp. 327–331.
29. Knyazev A.E., Vostrikov A.V. Sieving of powders additive and powder manufacturings (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 11 (93), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: 09.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-11-20.
30. Alishin M.I., Knyazev A.E. Production of metal-powder high-purity titanium alloy compositions by induction gas atomization for application in additive manufacturing. *Trudy VIAM*, 2017, no. 11 (59), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 09, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-5-5.
31. Peskova A.V., Sukhov D.I., Mazalov P.B. Examination of the formation of the titanium alloy VT6 structure obtained by additive manufacturing. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-38-44.
32. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E. et al. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 1999, vol. 32, pp. 36–50. DOI: 10.1107/S0021889898009856.
33. Ilyin A.A., Kolachev B.A., Polkin I.S. *Titanium alloys. Composition, structure, properties: reference*. Moscow: VILS-MATI, 2009, 520 p.
34. Murray J.L. The Cr–Ti (chromium-titanium) system. *Bulletin of Alloys Phase Diagrams*, 1981, vol. 2, no. 2, pp. 174–181.
35. Venkatraman M., Neumann J.P. Cr–Nb (chromium-niobium) system. *Bulletin of Alloys Phase Diagrams*, 1986, vol. 7, no. 5, pp. 462–466.

Информация об авторах

Акбулатов Рустам Раисович, техник, ВИАМ – НИЦ «Курчатовский институт», admin@viam.ru

Ефремова Алевтина Петровна, студент магистратуры, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Богачев Игорь Александрович, начальник сектора, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Панин Павел Васильевич, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Rustam R. Akbulatov, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alevtina P. Efremova, Master's Student, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Igor A. Bogachev, Head of Sector, Candidate of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Pavel V. Panin, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 12.09.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 16.09.2024.
The article was submitted 12.09.2024; approved and accepted for publication after reviewing 16.09.2024.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-33-43

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНОГО СИНТАКТНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

М.А. Капустянская¹, А.С. Любимова¹, А.В. Коваленко¹,
Н.К. Сидельников¹, А.И. Ткачук¹, А.В. Славин¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Приведены результаты исследования по разработке состава полимерного синтактного заполнителя холодного отверждения для местного упрочнения сотовых панелей, заделки торцевых участков и заполнения технологических пустот элементов авиационной техники. Исследовано порядка 100 составов, различающихся по компонентам и их соотношению в системе. Наилучшей по результатам испытаний композиции присвоена марка ВПЗ-25. По ряду свойств разработанный материал находится на уровне или превосходит характеристики иностранных и отечественных аналогов.

Ключевые слова: полимерный заполнитель, сферопластик, ПКМ, сотовый заполнитель, эпоксидное связующее, стеклянные микросферы

Для цитирования: Капустянская М.А., Любимова А.С., Коваленко А.В., Сидельников Н.К., Ткачук А.И., Славин А.В. Разработка полимерного синтактного заполнителя холодного отверждения с улучшенными физико-механическими характеристиками // Труды ВИАМ. 2024. № 11 (141). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-33-43.

Scientific article

DEVELOPMENT OF A COLD-CURING POLYMER SYNTACTIC FILLER WITH ENHANCED PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES

М.А. Kapustianskaia¹, А.С. Lyubimova¹, А.В. Kovalenko¹,
N.K. Sidelnikov¹, А.И. Tkachuk¹, А.В. Slavin¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. This paper presents the results of a study on the development of a cold-curing polymer syntactic filler composition for local strengthening of honeycomb panels, sealing end sections and filling technological voids of aircraft elements. About 100 compositions were studied, differing in components and their ratio in the system. The best composition based on test results was assigned the VPZ-25 brand. In terms of a number of properties, the developed material is at the same level or exceeds the characteristics of its foreign and domestic analogues.

Keywords: polymer filler, spheroplastic, PCM, honeycomb filler, epoxy binder, glass microspheres

For citation: Kapustianskaia M.A., Lyubimova A.S., Kovalenko A.V., Sidelnikov N.K., Tkachuk A.I., Slavin A.V. Development of a cold-curing polymer syntactic filler with enhanced physico-mechanical properties. *Trudy VIAM*, 2024, no. 11 (141), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-33-43.

Введение

Преимуществами полимерных композиционных материалов (ПКМ) перед традиционными являются более долгий срок эксплуатации [1], меньшая плотность, из-за чего образуется резерв массы, который может использоваться для увеличения полезной нагрузки [2], стойкость к внешним факторам воздействия, низкие показатели газо- и пылевыведения [3], а также возможность воспроизведения формы. Такие материалы находят применение в различных областях промышленности – от авиакосмической до строительной [4–8]. Возможность менять свойства материала с помощью модифицирования состава позволяет обеспечить требуемый ряд свойств у ПКМ [9]. По виду наполнителя их разделяют на непрерывно армированные (нити, жгуты, ленты, ткани), наполненные (дисперсные частицы) и дискретно армированные (штапельные или рубленные волокна) [10].

Одной из разновидностей наполненных ПКМ являются полимерные наполнители – сферопластики. Они производятся на основе полимерных связующих с наполнителем в виде полых микросфер [11].

С каждым годом увеличивается их потребление в авиакосмической области [12]. Данное явление связано с характеристиками материала – низкой массой готового изделия с сохранением высоких физико-механических свойств. Сферопластики широко применяются для локального упрочнения сотовых панелей, заполнения кромок и технологических пустот элементов авиационной техники. По способу переработки различают полимерные синтактные наполнители холодного и горячего отверждения. Регулирование температуры отверждения достигается путем использования различных типов отвердителей и каталитических добавок. При применении отвердителей холодного отверждения формирование трехмерной сетчатой структуры происходит при комнатной температуре, без дополнительного нагрева. Использование отвердителей горячего отверждения требует дополнительной выдержки при повышенных температурах в течение нескольких часов [13]. Применение последних может затруднить процесс ремонта и укрепления участка конструкций из-за необходимости использования оборудования, позволяющего создавать требуемую температуру и давление. При обработке массивных деталей могут возникнуть трудности из-за масштабного фактора, также при заполнении сотовых конструкций наполнитель не должен выделять летучих продуктов, при этом сохранять высокие адгезионные и механические свойства [14]. В этих случаях предпочтительнее использовать полимерные наполнители холодного отверждения.

Помимо отвердителей, одной из важных задач является выбор дисперсных наполнителей, с помощью которых регулируют физико-механические и технологические свойства материала [15]. Модификация полимерных наполнителей стеклянными полыми микросферами позволяет создавать изотропный материал с повышенными прочностными свойствами на сжатие, низкими показателями водопоглощения и сниженной плотностью. Добавление антипиренов в качестве наполнителя дает возможность достичь требуемого уровня свойств по пожаробезопасности [16].

Для упрочнения конструкций элементов авиационной техники в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработан полимерный синтактный наполнитель холодного отверждения марки ВПЗ-25.

Материалы и методы

На основе эпоксидной смолы и аминного отвердителя синтезировано связующее, в составе полимерного наполнителя которого также присутствуют стеклянные микросферы, пигмент и антипирен на основе фосфорсодержащего соединения. Исследованы теплофизические и физико-механические свойства полученного двухкомпонентного сферопластика марки ВПЗ-25, его реологические показатели и жизнеспособность.

Изотермическую вязкость и плотность в отвержденном состоянии сферопластика определяли по ГОСТ 25271–93 и ГОСТ 15139–80 соответственно.

По ГОСТ 4651–2014 определяли предел прочности при сжатии на испытательной машине при температуре воздуха 20 ± 5 °С и относительной влажности воздуха 50 ± 10 %.

Исследование водопоглощения проводили по ГОСТ 4650–2014. Образцы размером $10 \times 10 \times 15$ мм выдерживали в течение 24 ч при температуре 20 ± 5 °С.

По ГОСТ Р 57924–2014 исследовали горючесть. Образцы размером $305 \times 75 \times 10$ мм в вертикальном положении в течение 60 с подвергали воздействию источника воспламенения. По результатам испытаний определяли продолжительность остаточного горения после удаления пламени, наличие и продолжительность горения падающих капель, а также максимальную длину поврежденной части.

По ГОСТ 24632–81 определяли дымообразование. Три образца размером 75×75 мм подвергали воздействию теплового потока заданной интенсивности – режим пиролиза, три других образца с таким же размером испытывали в условиях воздействия теплового потока и пламени пилотной горелки – режим горения. Дымообразование определяли по удельной оптической плотности образовавшегося в результате термического разложения образца дыма в объеме камеры.

По ГОСТ Р 55134–2012 исследовали удельную теплоемкость, по ГОСТ 32618.2–2014 измеряли температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

Полимерные синтактные наполнители (или сферопластики) используют для местного упрочнения панелей сотовых конструкций с целью повышения их прочности и жесткости в зонах установки крепежа, для заделки торцевых участков, заполнения различных полостей, закрепления электротехнических кабелей и т. п. Связующие на основе эпоксидных смол могут быть как холодного, так и горячего отверждения с различными технологическими (вязкость, жизнеспособность) характеристиками, которые позволяют удовлетворить высокие требования, предъявляемые к изделиям авиационной техники [17, 18]. Использование композиций, отверждаемых при комнатной температуре, значительно облегчает получение готовых изделий и имеет ряд преимуществ, а именно: отсутствует необходимость применения сложного оборудования и длительного нагрева при повышенных температурах, уменьшаются затраты на изготовление изделия, при этом наполнитель не утрачивает технологичности и не снижаются значения его механических характеристик.

Эпоксидные смолы – соединения, содержащие в химическом строении эпоксидную группу, которая представляет собой химически нестабильный треугольный цикл, сформированный атомами углерода и кислорода. Эпоксидная группа может располагаться как внутри, так и на концах полимерной цепи.

Для получения композиции, отверждаемой при комнатной температуре, чаще всего используют алифатические амины, например триэтилентетрамин (ТЭТА), полиэтиленполиамин (ПЭПА), полиамидные отвердители, а также полиэфирамины – джефамины с различной молекулярной массой. Отверждение при комнатной температуре может продолжаться от нескольких часов до нескольких суток в зависимости от активности отвердителя. Например, реакция отверждения с алифатическими аминами, обладающими высокой активностью, сопровождается существенным экзотермическим

эффектом, что в больших объемах может привести к сильному разогреву реакционной массы. С другой стороны, реакция отверждения с полиэфираминами, которые характеризуются меньшей активностью, занимает до нескольких суток или проводится при более высоких температурах. Существуют также ускорители отверждения, добавление которых в систему приводит к значительному сокращению продолжительности отверждения. Ускорителями процесса могут выступать диметилбензиламин, 2,4,6-трис(диметиламинометил) и салициловая кислота.

Полимерная основа и наполнители выбраны на основе анализа научно-технической литературы в области изготовления синтактного полимерного заполнителя на основе термореактивной полимерной матрицы. За основу взята система «эпоксидная смола–аминный отвердитель», которая обеспечивает необходимую текучесть, небольшую продолжительность отверждения при комнатной температуре и требуемую плотность в отвержденном состоянии. Реакция amino- и эпоксидной групп происходит по следующему механизму (рис. 1).

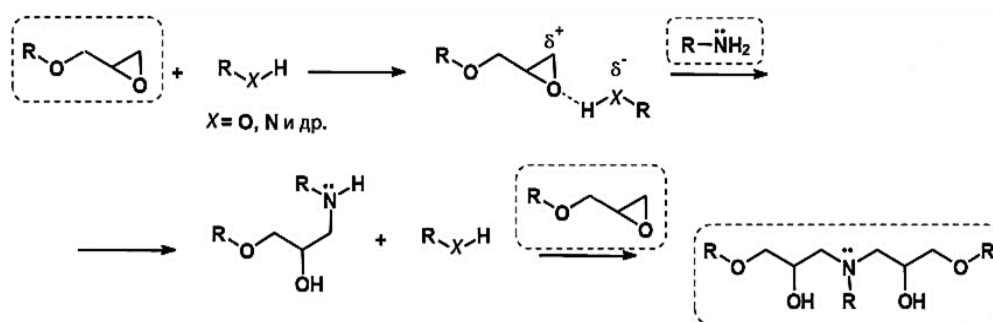


Рис. 1. Механизм отверждения эпоксидной смолы с аминным отвердителем

Химическое строение низковязких эпоксидных смол, обусловленное высоким содержанием эпоксидных групп на единицу массы полимера, обеспечивает относительно высокую реакционную способность в ряду полимерных гомологов эпоксидиановых смол. Способность отверждаться при низких температурах и образовывать отвержденные полимеры с высокой плотностью сшивки позволяет создавать на их основе низковязкие полимерные композиции с улучшенной совместимостью с дисперсными наполнителями, а также отвержденные полимерные материалы с высокими температурой стеклования, химической устойчивостью и теплоемкостью.

Исследовано более 100 полимерных композиций, имеющих различное соотношение компонентов, а также отличающихся по составу. Варьирование содержания стеклянных сфер позволяло контролировать плотность и механические характеристики полимерного заполнителя-сферопластика, а различное соотношение смол и отвердителей – жизнеспособность и тепловой эффект. Составы, отверждаемые с каталитическими отвердителями и ускорителями, имели большой экзотермический эффект, что вызывало сильный саморазогрев. В больших объемах для получения крупногабаритных изделий это может привести к неконтролируемому выделению тепла. Для уменьшения теплового эффекта реакции в состав композиции вводили менее активные отвердители, комбинация их с ускорителями позволяла получать составы, способные отверждаться при комнатной температуре в течение суток без саморазогрева даже в больших объемах. Из данных композиций выбраны десять оптимальных составов. Помимо различий в полимерной основе, композиции также отличались по содержанию микросфер (табл. 1).

Таблица 1

Содержание микросфер в десяти композициях

Условный номер композиции	Содержание микросфер, % (по массе)	
	стеклянных	полимерных
1, 3, 7, 9	22	–
2, 6, 10	20	0,4
4	19	0,5
5	18	0,7
8	18	0,55

Образцы исключались из экспериментов по таким показателям, как низкие технологичность и жизнеспособность, а также длительное время отверждения. По десяти выбранным композициям проведены исследования на определение плотности в отвержденном состоянии и прочности при сжатии при температуре 23 ± 2 °C (табл. 2).

Таблица 2

Плотность и прочность при сжатии при 23 ± 2 °C десяти выбранных композиций*

Условный номер композиции	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа
1	<u>0,60–0,62</u> 0,61	<u>42–44</u> 42,7
2	<u>0,59–0,62</u> 0,61	<u>33–44</u> 39,4
3	<u>0,66–0,67</u> 0,66	<u>53–57</u> 54,4
4	<u>0,61–0,63</u> 0,62	–
5	<u>0,58–0,59</u> 0,59	<u>35–37</u> 35,8
6	<u>0,61–0,63</u> 0,62	<u>42–45</u> 43,5
7	<u>0,60–0,61</u> 0,60	<u>42–43</u> 42,4
8	<u>0,61–0,63</u> 0,62	<u>38–41</u> 40,2
9	<u>0,66–0,68</u> 0,67	<u>57–61</u> 59,8
10	<u>0,62–0,63</u> 0,63	<u>45–46</u> 45,3

* В числителе – пределы полученных значений, в знаменателе – среднее значение.

Все полученные и исследованные композиции имели низкую плотность $\leq 0,7$ г/см³, а также высокие показатели прочности при сжатии ≥ 30 МПа при температуре 23 ± 2 °C. В сравнении с другими составами композиция 5 имела наименьшее значение плотности, однако существенно отставала по результатам механических испытаний, что объясняется использованием большого количества полимерных сфер (0,7 % (по массе)). Составы 6 и 8 – высоковязкие, поэтому уступают по технологичности. У композиции 9 наблюдался высокий показатель прочности при сжатии, но при этом значение плотности превышало значения для всех остальных композиций. Композиция 4 имела низкую плотность, однако система не отвердилась окончательно за 24 ч. Из десяти исследованных составов выбрали три системы, которые имели наилучшее

соотношение плотности и прочности при сжатии при температуре 23 ± 2 °С, а также удовлетворяли требованиям по вязкости и технологичности. Композиции 1, 7 и 10 (далее в тексте 1, 2 и 3) обладали всеми необходимыми характеристиками.

С использованием трех выбранных систем проведены исследования реологических характеристик полимерной матрицы. Данные представлены в табл. 3 и на рис. 2. При введении микросфер для получения заполнителя наблюдалось значительное увеличение вязкости системы, которое не позволяло корректно провести измерения реологических характеристик, поэтому исследована вязкость смоляной части. Основа композиции 1 обладала самой низкой вязкостью, однако при сравнении ее показателей в наполненной системе она находится на уровне системы 2. Состав 2 имел изначально достаточно низкую вязкость, при этом хорошую реакционную способность, позволяющую получить высокую степень конверсии после отверждения в течение 24 ч. Система 3 наиболее высоковязкая при отсутствии наполнителей, при этом ее показатели в виде сферопластика снижаются относительно двух остальных систем. Низкая вязкость всех подобранных полимерных композиций позволила получить высоконаполненную систему, что положительно отразилось на плотности сферопластика и механических характеристиках.

Таблица 3

Реологические характеристики экспериментальных образцов сферопластика и экспериментальных образцов ненаполненных эпоксидных композиций

Маркировка образца	Кажущаяся вязкость по Брукфилду, Па·с (фактическое значение), при температуре $25 \pm 0,1$ °С	
	в исходном состоянии	после 1 ч выдержки
Сферопластик:		
1	>1000	>1000
2	>1000	>1000
3	420; 422; 421	651; 650, 653
Эпоксидная композиция:		
1	0,51; 0,52; 0,51	1,8; 1,81; 1,81
2	0,62; 0,62; 0,63	2,38; 2,35; 2,30
3	0,88; 0,88; 0,89	2,68; 2,7; 2,71

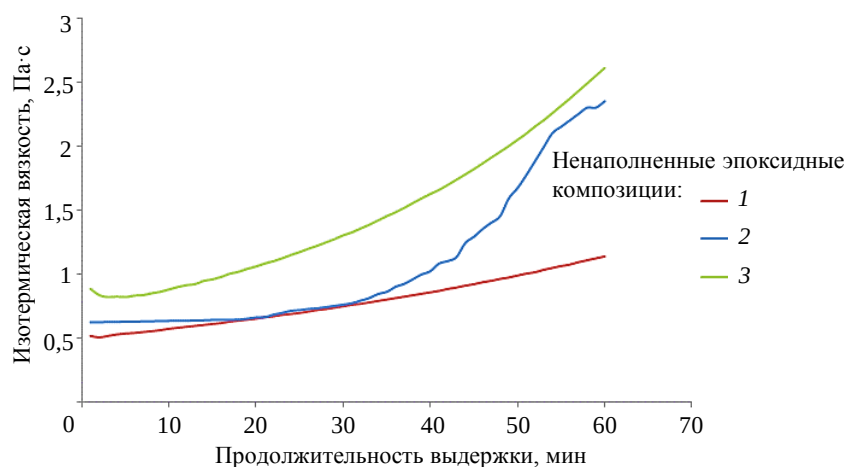


Рис. 2. Графики изотермической выдержки ненаполненных полимерных композиций при температуре 25 °С

На трех выбранных композициях проведен комплекс исследований, который включал определение: изотермической вязкости, плотности, продолжительности отверждения, предела прочности при сжатии при различных температурах, водопоглощения за 24 ч, горючести, дымообразования, удельной теплоемкости и ТКЛР (табл. 4).

Таблица 4

Результаты исследования трех композиций полимерного заполнителя

Свойства		Стандарт испытания (ГОСТ, ГОСТ Р)	Значения свойств* для композиции		
			1	2	3
Изотермическая вязкость при температуре 25 °С, Па·с		ГОСТ 25271–93	0,51	0,62	0,88
Плотность, г/см ³		ГОСТ 15139–80	<u>0,60–0,62</u> 0,61	<u>0,60–0,61</u> 0,61	<u>0,65–0,66</u> 0,65
Прочность при сжатии, МПа, при температуре, °С	–60	ГОСТ 4651–2014	<u>75–79</u> 77	<u>70–85</u> 79	<u>63–65</u> 64
	20		<u>42–45</u> 44	<u>56–61</u> 58	<u>56–62</u> 59
	80		<u>4,4–6,6</u> 6	<u>4,7–7,6</u> 7	<u>3,1–7,5</u> 5
Водопоглощение за 24 ч, %		ГОСТ 4650–2014 (метод 1)	1,34	0,75	1,02
Горючесть		ГОСТ Р 57924–2017	Само- затухающий	Трудно- сгорающий	Трудно- сгорающий
Дымообразование		ГОСТ 24632–81	Соответствует требованиям АП-25 по дымообразованию		
ТКЛР: $\bar{\alpha}_{\text{ср}} \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$, при температуре, °С	–60	ГОСТ Р 55134–2012	30	30	31
	0		32	32	33
	50		52	54	45
	70		60	60	52
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К), при температуре, °С	–60	ГОСТ Р 56753–2015	<u>1142–1244</u> 1188	<u>1010–1079</u> 1047	<u>1041–1084</u> 1063
	–40		<u>1215–1324</u> 1264	<u>1135–1212</u> 1176	<u>1149–1196</u> 1173
	–20		<u>1294–1410</u> 1346	<u>1260–1346</u> 1306	<u>1261–1312</u> 1287
	20		<u>1465–1596</u> 1524	<u>1509–1612</u> 1564	<u>1496–1557</u> 1527
	40		<u>1557–1696</u> 1619	<u>1634–1746</u> 1694	<u>1620–1686</u> 1653

* В числителе – пределы полученных значений, в знаменателе – среднее значение.

Прочность при сжатии у композиции 3 ниже, чем у составов сравнения, у нее более высокий показатель по водопоглощению за 24 ч относительно показателя для системы 2, а также наибольший показатель вязкости. Состав 1 уступал составу 2 по прочности при сжатии при различных температурах и водопоглощению за 24 ч. В результате исследований по совокупности свойств выбрана композиция 2, имеющая лучшие свойства по сравнению с двумя оставшимися составами.

В табл. 5 представлено сравнение свойств выбранной по результатам испытаний композиции, которой присвоена марка ВПЗ-25 (рис. 3), с иностранным и отечественным полимерными заполнителями – Epocast 1618-D/B и пастой ИТМ25 производства ООО «Итекма».



Рис. 3. Образцы полимерного заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-25

Таблица 5

Свойства полимерного заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-25
в сравнении с аналогами

Свойства		Значения свойств*		
		ВПЗ-25	Ерораст 1618-D/B, США [19]	Паста ИТМ25, ООО «Итекма» [20]
Плотность, г/см ³		<u>0,60–0,61</u> 0,61	0,70	0,60
Прочность при сжатии, МПа, при температуре, °С	–60	<u>70–85</u> 79	–	–
	23±2	<u>56–61</u> 58	42	33
	80	<u>5–8</u> 7	3	–
Водопоглощение за 24 ч, %		0,75	1,5	–
Продолжительность отверждения при температуре 23±2 °С, ч		24	24	24
Горючесть		Трудногорючий	Самозатухающий	–
Дымообразование		Соответствует требованиям НЛГ-25 по дымообразованию	–	–
* В числителе – пределы полученных значений, в знаменателе – среднее значение.				

Плотность полученного полимерного заполнителя находится на уровне его отечественного аналога, в то время как прочность при сжатии при температуре 23±2 °С превосходит аналогичную характеристику у представленных для сравнения композиций. Прочность при сжатии при 80 °С, показатели по горючести и водопоглощению за 24 ч превосходят характеристики материала-аналога Ерораст 1618-D/B. Все три композиции имеют продолжительность отверждения 24 ч.

Заключения

Подобран состав полимерной матрицы на основе эпоксидной смолы и аминного отвердителя и разработан полимерный синтактный заполнитель-сферопластик марки

ВПЗ-25 холодного отверждения. Данный сферопластик может применяться для местного упрочнения сотовых панелей, заделки торцевых участков и заполнения технологических пустот элементов авиационной техники. По своим характеристикам, таким как плотность, прочность при сжатии при различных температурах, а также по продолжительности отверждения он находится на уровне или превосходит импортные и отечественные аналоги.

Работы (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-11-2023-57 от 31.08.2023 г.).

Список источников

1. Кетов Ю.А., Словиков С.В. Синтактические полимерные композиционные материалы, высоконаполненные гранулированным пеностеклом // Методы контроля и диагностика в машиностроении. 2019. Т. 6. № 3. С. 39–45.
2. Панин С.В. Применение современных полимерных композиционных материалов в конструкции планера самолетов семейства МС-21 // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. № 4 (2). С. 686–693.
3. Аристов В.Ф., Вихров И.А. Радиопрозрачные цианатэфирные синтактики (сферопластики) на основе полых стеклянных или полимерных микросфер для приемопередающих устройств космических аппаратов // Материалы XXI Междунар. науч.-практ. конф., посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева. М.: Красноярск, 2017. С. 66–67.
4. Постнов В.И., Вешкин Е.А., Макрушин К.В., Судьин Ю.И. Технологические особенности изготовления из полимерных композиционных материалов лопастей несущего винта для легкого вертолета // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 1 (70). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 14.05.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-82-92.
5. Тростянская Е.Б., Головкин Г.С., Дмитренко В.П. Перспективные ПКМ и прогрессивные технологии производства из них элементов конструкции ЛА // Авиационная промышленность. 1987. № 2. С. 37–42.
6. Швецов Е.П., Соколов И.И., Гребенева Т.А. Полимерный наномодифицированный композиционный материал для строительной индустрии // Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. № 5 (23). Ст. 08. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 01.03.2024).
7. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.03.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
8. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
9. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
10. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. № 1. С. 36–39.
11. Яковенко Т.В., Яруллина Г.К., Гарустович И.В. и др. Сферопластики как термоизолирующие защитные материалы промышленного назначения // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 3. № 8. С. 71–73.
12. Мишуров К.С., Паярель С.М., Курносов А.О., Боков В.В. Физико-механические свойства сферопластика марки ВПЗ-24 с температурой эксплуатации до 320 °С // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.05.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-52-60.

13. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб.: Профессия, 2020. 576 с.
14. Соколов И.И. Сферопластики холодного отверждения на основе клеевых связующих для изделий авиационной техники // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 3. С. 25–28.
15. Капустянская М.А., Гуревич Я.М., Мишуров К.С. Полимерный наполнитель для технологии ускоренного формования // Пластические массы. 2023. № 11–12. С. 50–53.
16. Ткачук А.И., Терехов И.В., Афанасьева Е.А. Реакционноспособные антипирены для эпоксидных смол. Часть 1 // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.05.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-41-48.
17. Застрогина О.Б., Швеиц Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидные связующие для нового поколения материалов интерьера // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 265–272.
18. Сарычев И.А., Серкова Е.А., Хмельницкий В.В., Застрогина О.Б. Термореактивные связующие для материалов панелей пола летательных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.05.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-26-33.
19. Epocast 1618-D/B // Freeman Manufacturing & Supply: офиц. сайт. URL: <https://freemansupply.com/products/liquid-tooling-materials/epoxy-aerospace-syntactics/epocast-1618-epoxy-syntactic> (дата обращения: 14.05.2024).
20. ИТМ25 // ИТЕКМА: офиц. сайт. URL: <https://itecma.ru/products/interernye-materialy/mats-pasty/15786/> (дата обращения: 14.05.2024).

References

1. Ketov Yu.A., Slovikov S.V. Syntactic polymer composite materials highly filled with granulated foam glass. *Metody kontrolya i diagnostika v mashinostroyenii*, 2019, vol. 6, no. 3, pp. 39–45.
2. Panin S.V. Application of modern polymer composite materials in the airframe design of the MS-21 family of aircraft. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, 2012, vol. 14, no. 4 (2), pp. 686–693.
3. Aristov V.F., Vikhrov I.A. Radiotransparent cyanate ether syntactics (spheroplastics) based on hollow glass or polymer microspheres for spacecraft transceivers. *Proc. XXI Int. scientific-practical. Conf., dedicated to the memory of the General Designer of Rocket and Space Systems, Academician M.F. Reshetnev*. Moscow: Krasnoyarsk, 2017, pp. 66–67.
4. Postnov V.I., Veshkin E.A., Makrushin K.V., Sudin Yu.I. Technological features of manufacturing polymer composite materials of main rotor blades for a light helicopter. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 14, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-82-92.
5. Trostyanskaya E.B., Golovkin G.S., Dmitrenko V.P. Promising polymer composite materials and progressive technologies for their production of aircraft structural elements. *Aviatsionnaya promyshlennost*, 1987, no. 2, pp. 37–42.
6. Shvetsov E.P., Sokolov I.I., Grebeneva T.A. Polymer nanomodified composite material for the construction industry. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika*, 2016, no. 5 (23), paper no. 08. Available at: <http://www.materialsnews.ru> (accessed: March 01, 2024).
7. Startsev V.O., Antipov V.V., Slavin A.V., Gorbovets M.A. Modern domestic polymer composite materials for aviation industry (review). *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 01, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
8. Pavlyuk B.Ph. The main directions in the field of development of polymeric functional materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 5, pp. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-388-392.
9. Kablov E.N. The Role of Chemistry in Creating New-Generation Materials for Complex Technical Systems. *Report of the XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, pp. 25–26.
10. Kablov E.N. Composites: Today and Tomorrow. *Metally Evrazii*, 2015, no. 1, pp. 36–39.

11. Yakovenko T.V., Yarullina G.K., Garustovich I.V. et al. Spheroplasts as Thermal Insulating Protective Materials for Industrial Use. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2016, vol. 3, no. 8, pp. 71–73.
12. Mishurov K.S., Payarel S.M., Kurnosov A.O., Bokov V.V. Physical and mechanical properties of syntactic foam VPZ-24 with a maximum service temperature up to 320 °C. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 14, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-52-60.
13. Chursova L.V., Panina N.N., Grebeneva T.A., Kutergina I.Yu. *Epoxy resins, hardeners, modifiers and binders based on them*. St. Petersburg: Profession, 2020, 576 p.
14. Sokolov I.I. Cold-curing spheroplasts based on adhesive binders for aviation products. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2013, no. 3, pp. 25–28.
15. Kapustyanskaya M.A., Gurevich Ya.M., Mishurov K.S. Polymer filler for accelerated molding technology. *Plasticheskiye massy*, 2023, no. 11–12, pp. 50–53.
16. Tkachuk A.I., Terekhov I.V., Afanasyeva E.A. Reactive type flame retardants for epoxy resins. Part 1. *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 14, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-41-48.
17. Zastrogina O.B., Shvets N.I., Postnov V.I., Serkova E.A. Phenolformaldehyde binding new generation for interior materials. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2012, no. 5, pp. 265–272.
18. Sarychev I.A., Serkova E.A., Khmelnskiy V.V., Zastrogina O.B. Thermosetting binders for aircraft floor panel materials (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 14, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-26-33.
19. *Epocast 1618-D/B*. Available at: <https://freemansupply.com/products/liquid-tooling-materials/epoxy-aerospace-syntactics/epocast-1618-epoxy-syntactic> (accessed: May 14, 2024).
20. *ITM25*. Available at: <https://itecma.ru/products/interernye-materialy/mats-pasty/15786/> (accessed: May 14, 2024).

Информация об авторах

Капустянская Мария Александровна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Любимова Анастасия Сергеевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Коваленко Антон Владимирович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Сидельников Николай Константинович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ткачук Анатолий Иванович, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Славин Андрей Вячеславович, начальник научно-исследовательского отделения, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Maria A. Kapustianskaia, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anastasia S. Lyubimova, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anton V. Kovalenko, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nikolay K. Sidelnikov, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anatoly I. Tkachuk, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey V. Slavin, Head of Scientific-Research Bureau, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 30.07.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 28.08.2024.
The article was submitted 30.07.2024; approved and accepted for publication after reviewing 28.08.2024.

Научная статья

УДК 666.762.852

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-44-70

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ И ПОВЫШЕНИЯ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

К.Д. Ерин¹, О.Ю. Сорокин¹, С.А. Монин¹, М.А. Горбовец¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрены методы определения вязкости разрушения керамических композиционных материалов. Приведены основные способы увеличения сопротивления росту трещины. Рассмотрены методы определения механических свойств с помощью индентирования пирамидой Виккерса, метода трех- и четырехточечного изгиба и компьютерного моделирования процесса роста трещины, в том числе при повышенных температурах. Сообщается об основных недостатках каждого способа определения механических свойств.

Ключевые слова: вязкость разрушения, трещиностойкость, керамические композиционные материалы, карбид кремния, изгиб, индентирование, механические свойства

Для цитирования: Ерин К.Д., Сорокин О.Ю., Монин С.А., Горбовец М.А. Методы оценки и повышения трещиностойкости карбидокремневых композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2024. № 11 (141). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-44-70.

Scientific article

METHODS FOR MEASURING AND IMPROVING THE CRACK RESISTANCE OF SILICON CARBIDE COMPOSITE MATERIALS

K.D. Erin¹, O.Yu. Sorokin¹, S.A. Monin¹, M.A. Gorbovets¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. This literature review discusses methods for determining the fracture toughness of ceramic composite materials. The main methods for increasing crack growth resistance are given. Methods for determining mechanical properties using Vickers pyramid indentation, the three- and four-point bending method, and computer modeling of the crack growth process, including at elevated temperatures, are considered. The main disadvantages of each way of determining mechanical properties are presented.

Keywords: fracture toughness, crack resistance, ceramic composite materials, silicon carbide, bending, indentation, mechanical properties

For citation: Erin K.D., Sorokin O.Yu., Monin S.A., Gorbovets M.A. Methods for measuring and improving the crack resistance of silicon carbide composite materials. *Trudy VIAM*, 2024, no. 11 (141), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-44-70.

Введение

Одним из путей повышения коэффициента полезного действия и надежности, а также снижения стоимости перспективных герметичных насосов для разрабатываемых реакторов на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем и водо-водяных энергетических реакторов является исключение из их конструкций контура охлаждения, что приводит к увеличению рабочей температуры подшипникового узла в главном циркуляционном насосе. Применяемые в настоящее время подшипники из карбида вольфрама и силицированного графита не удовлетворяют в полной мере тяжелым условиям работы в агрессивной среде и при воздействии вибрационных нагрузок, высоких температур и давления [1, 2].

Наилучшие результаты при стендовых испытаниях получены на паре трения из карбида кремния, обладающего высокой коррозионной и эрозионной стойкостью, высокими твердостью и теплопроводностью, низким значением коэффициента трения [3–5].

В работе [6] карбидокремниевые материалы разделены на десять основных типов, а именно – рекристаллизованные, горячепрессованные, самосвязанные, силицированные графиты и другие, которые различаются между собой составом, структурой, технологическими особенностями получения и свойствами.

Силицированные графиты – продукты обработки при высокой температуре различных видов графита расплавленным или газообразным кремнием.

Основное свойство *рекристаллизованных* и *самосвязанных* материалов – наличие непрерывного каркаса SiC, что заметно отличает данный вид карбидокремниевых материалов высокой тепло- и электропроводностью, при этом механические характеристики зависят от плотности материала.

Таблица 1

Типичные фазовые составы карбидокремниевых материалов [6]

Материал SiC	Фазовый состав, % (по массе)							Пористость, %
	SiC' (первичный)	SiC'' (вторичный)	Si _{своб}	C _{своб}	Si ₂ ON ₂	SiO ₂ (Al ₂ O ₃)	Другие примеси	
Рекристаллизованный	96–98	–	–	–	–	<2,0 (<0,2)	(0,5–1,5) Fe	22–40
Горячепрессованный	80–90	–	–	–	–	–	(10–20) B	1–2
Самосвязанный (реакционно-спеченный)	50–70	30–50	5–15	<0,5	–	<0,5	–	1–2
Силицированные графиты	–	32–75	5–17	5–63	–	–	–	5–20
Пиролитический	–	90–100	–	0–10	–	–	–	<0,5
На кремнеземистой связке	84–89	–	–	–	2,5	6–12	(3,5–4,0) R ₂ O ₃ *	15–25
На глиноземистой связке	73–80	–	–	–	–	9–12	(3,5–4,0) R ₂ O ₃	18–25
На нитридокремниевой связке	67–70	–	<1,0	–	22–25 (Si ₃ N ₄)	<2,0	–	15–20
На комбинированной связке	50–60	5–10	2,0	–	20–25	5–10	–	15–20
Монокристаллы	99,0–99,9	–	<0,5	<0,1	–	<0,01	10 ¹⁸ –10 ¹⁹ атомов/см ³ N	0
* Общая формула оксида для элементов III группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.								

Таблица 2

Основные свойства карбидокремниевых материалов [6]

Материал SiC	Кажущаяся плотность, г/см ³	Общая пористость, %	Модуль упругости $E \cdot 10^{-5}$, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °C		Коэффициент линей- ного теплового рас- ширения $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹ , в интервале 20–1400 °C
				20	1000	
Рекристаллизо- ванный	2,0–2,5	22–40	1,5–2,2	50–120	–	4,5–4,7
Горячепрессован- ный	3,05–3,1	1–2	3,5–4,0	400–1300	–	4,0–4,3
Самосвязанный (реакционно- спеченный)	3,0–3,1	1–2	3,9–4,2	1000– 1500	600–1100	4,0–4,3
Силицированные графиты	2,5–2,9	5–20	1,8–2,5	100–500	–	3,2–4,4 (20–1000 °C)
Пиролитический	3,1–3,2	0,2–0,6	4,0–4,3	–	–	–
На кремнезemi- стой связке	2,5–2,8	15–20	0,5–1,2	240	160	4,8–5,2
На глинозemiстой связке	2,4–2,5	15–20	0,5–1,2	230	–	4,8–5,3
На нитридо- кремниевой связке	2,3–2,65	15–20	–	106	100	3,8–3,9
На комбинирован- ной связке	2,35–2,7	18–25	–	160	150	–
Монокристаллы	3,21	0	5,6	–	–	5,2

Согласно приведенным значениям (табл. 1 и 2), наилучшими свойствами, приближающимися к свойствам монокристаллов, обладают *горячепрессованные* и *реакционно-спеченные* материалы, так как в основе их структуры находится непрерывный карбидокремниевый каркас, при этом содержание основной фазы SiC > 90 % (здесь и далее – % (по массе)) при достаточно низкой пористости. Помимо этого, существуют значительные преимущества в технологии получения материала методом реакционного спекания перед горячим прессованием в связи с технической сложностью требуемого оборудования и дороговизне из-за высокого расхода графитового прессового инструмента.

Реакционное спекание обеспечивает значительные возможности по управлению свойствами с помощью изменения структуры материала. Однако реакционно-связанные карбидокремниевые материалы содержат до 10–15 % свободного кремния, что является ограничивающим фактором при использовании данных материалов при температуре, превышающей температуру плавления кремния.

В различных технологических вариантах реакционное спекание реализуется при температурах 1600–2100 °C, что значительно ниже температур рекристаллизации и горячего прессования SiC. Самосвязанные материалы по плотности и другим физическим свойствам близки к горячепрессованным материалам, но отличаются более простым технологическим процессом изготовления.

Перспективность реакционно-связанного (reaction bonded – RB) карбидокремниевого композиционного материала (RB–SiC) заключается в уникальном наборе физико-химических свойств, присущих керамике и композитам, а именно – высокая конструкционная прочность при повышенных температурах, высокая износостойкость, стойкость к многократным температурным изменениям и различным агрессивным средам, высокая жаростойкость, низкое значение коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР), что позволяет материалу выдерживать термоциклические нагрузки, а также низкая плотность, стабильность структуры при воздействии нагрузок при высокой температуре [6].

Существующие подходы к получению керамических карбидокремниевых материалов и деталей из них, благодаря которым удалось преодолеть трудности, связанные с получением изделий сложной геометрической формы из SiC-керамики, основаны на методе получения таких материалов путем реакционного спекания, при котором используется механизм взаимодействия расплава кремния с углеродом (процесс силицирования) в заранее спрессованной заготовке, состоящей из углерода и порошка первичного SiC. Химическая реакция расплава кремния и углерода, при которой образуется вторичный SiC, обеспечивает образование связей между зернами первичного SiC. В процессе реакционного спекания происходит формирование контактов между зернами SiC, заполнение пор и образование непрерывного поликристаллического каркаса из карбида кремния [7–10].

Присущая этим материалам особенность в виде хрупкости и высокой твердости усложняет изготовление деталей сложных форм и их механическую обработку из-за необходимости использования дорогостоящего алмазного инструмента [11].

Методы увеличения сопротивления росту трещины

Хрупкое разрушение происходит, когда энергия, накопленная в упругом элементе, превышает энергию, поглощаемую при росте трещины. Поглощение энергии при разрушении происходит в области концентрации напряжений – небольшом объеме материала вокруг фронта трещины. В механике разрушения напряженное состояние в вершине трещины характеризуется коэффициентом интенсивности напряжений (КИН). Его предельное значение для конкретного материала называют вязкостью разрушения.

В работе [12] впервые выдвинута идея о том, что можно контролировать распространение трещин в хрупком материале, рассматривая определенные микроструктурные особенности, которые могут изменить путь трещины. Такой особенностью может являться наличие множества границ раздела фаз и плоскостей потенциального роста трещины в связи с наличием двух фаз в материале.

Позже в работе [13] показано, что за счет разделения слоев твердой фазы с мягкими промежуточными фазами хрупкая композитная керамика может разрушаться нехрупким образом из-за отклонения трещины через разные фазы.

Таким образом, наилучшим методом решения проблемы низкого сопротивления росту трещины является включение в состав матрицы керамического композиционного материала (ККМ) низко- и высокомолекулярных соединений, что позволяет затормозить трещину на податливых участках и, соответственно, воспрепятствовать хрупкому разрушению ККМ при нагружениях [14, 15].

В работах [16, 17] подробно изложены механизмы, препятствующие распространению трещин в керамике, на примере карбида титана. Углеродные включения обеспечивают увеличение трещиностойкости путем блокировки трещин на границе раздела «углерод–карбидная матрица».

Методы определения твердости, модуля упругости и вязкости разрушения ККМ

В настоящее время основные исследования механических свойств керамики RB–SiC сосредоточены на выявлении влияния микроструктуры [18], обработки отжигом [19] и содержания углерода [20] на их значения. Эти исследования в основном проводили при комнатной температуре. Несмотря на то что проведено несколько исследований температурно-зависимого механического поведения керамики RB–SiC, они в основном были сосредоточены на измерении прочности и ударной вязкости в зависимости от температуры среды [21].

Твердость, модуль упругости и вязкость разрушения керамики RB–SiC при повышенных температурах мало изучены. Тем не менее на ее механические свойства будут существенно влиять размягчение материала и деформация, вызванная высокой температурой. Известно, что такая керамика состоит из фазы SiC и свободной фазы Si. Остаточная фаза Si имеет большое значение для возникновения пластичного поведения материала, особенно при высоких температурах, поскольку Si более пластичен, чем карбид кремния, вследствие чего композит SiC+Si способен сохранять высокую жаропрочность только до температур 1370–1410 °С, так как при данной температуре появляется жидкая фаза на основе кремния, вызывающая эффект Ребиндера [22], который приводит к значительному снижению прочностных свойств [23].

Стандартной государственной отечественной методики по определению трещиностойкости керамических материалов не существует, поэтому в настоящий момент разработано несколько методов определения трещиностойкости и других физико-механических характеристик, которые имеют собственные схемы приложения нагрузок и расчетные формулы. Самый простой и распространенный метод – метод индентирования с помощью пирамиды Виккерса, при котором измеряются длины радиальных трещин отпечатков, оставленных после вдавливания пирамиды.

Существует множество методов определения вязкости разрушения, при этом в материале необходимо предварительно вырастить трещину. Для метода индентирования пирамидой Виккерса на поверхности материала делают отпечаток и измеряют длину радиальных/срединных трещин, растущих из углов отпечатка. Используя уравнение (1), можно рассчитать значение КИН:

$$K_{1c} = \xi \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{l^{3/2}} \right), \quad (1)$$

где ξ – эмпирическая константа (0,016±0,004); E – модуль упругости; H – твердость; P – приложенная нагрузка; l – длина трещины.

Определение значений K_{1c} методом индентирования связано с рядом проблем в виде некорректного измерения критического КИН при высокой пористости, а локально расположенная малая пористость или высокое содержание фазы твердого раствора могут не попасть в зону приложения индентора, что повлечет за собой искусственное завышение значений [24].

Технику индентирования рассматривают как быстрый и доступный метод определения механических свойств спеченной керамики. В первую очередь он заключается в выполнении отпечатка на поверхности образца путем проникновения твердого индентора при заданной нагрузке. Затем механические свойства определяют путем анализа геометрических размеров остаточного отпечатка, кривых смещения нагрузки во время вдавливания и относительной длины трещины в углу отпечатка [25, 26].

В статье [27] описаны методы определения твердости, модуля упругости и вязкости разрушения керамики RB-SiC с использованием индентора Виккерса при температурах от комнатной до 1200 °C. Сделан вывод, что твердость по Виккерсу уменьшается с увеличением приложенной нагрузки при любой температуре (рис. 1).

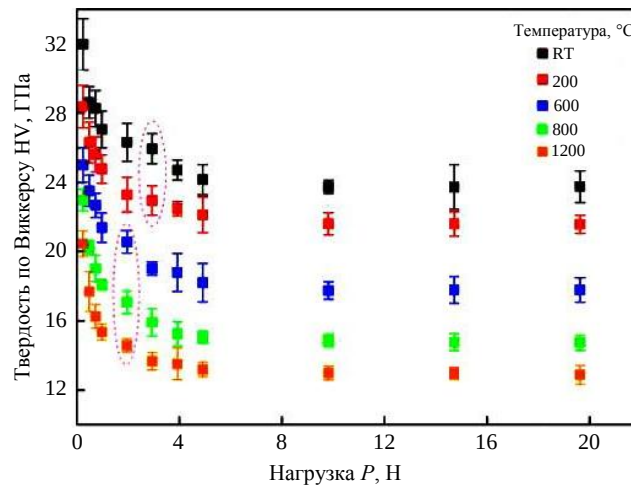


Рис. 1. Твердость по Виккерсу в зависимости от приложенной нагрузки (RT – комнатная температура)

В отличие от кривой «нагрузка–перемещение» при комнатной температуре, на аналогичных кривых при повышенных температурах возникает ползучесть при отпечатке при максимальной нагрузке из-за увеличения пластической деформации. Глубина контакта между индентором и образцом керамики RB-SiC, а также ползучесть отпечатка увеличиваются с повышением температуры, что приводит к уменьшению расчетного модуля упругости. Более того, изменение модуля упругости в зависимости от температуры аналогично изменению твердости по Виккерсу, которая уменьшается на 41,8 % при той же величине снижения твердости по Виккерсу при температуре 1200 °C (рис. 2 и 3) [27].

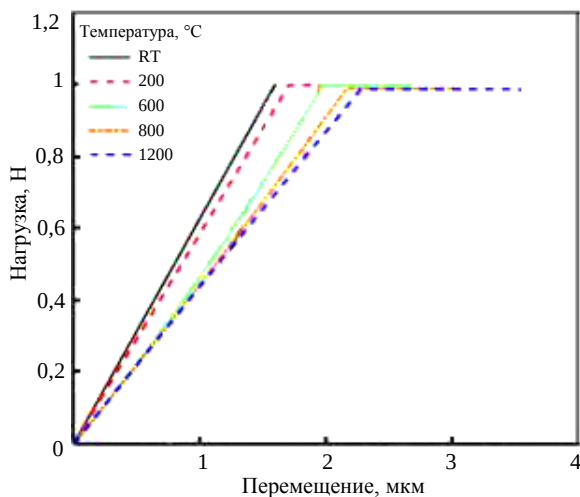


Рис. 2. Зависимость нагрузки от перемещения при различных температурах (RT – комнатная температура)

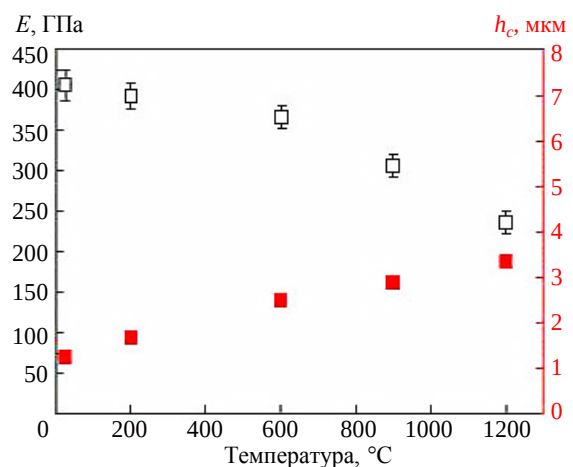


Рис. 3. Модуль упругости (□) и глубина контакта (■) при различных температурах

Впервые в углу отпечатка обнаружена система трещин, изменившаяся от трансзеренной при комнатной температуре до межзеренной при повышенной температуре. Система трещин определена как радиально-срединная в соответствии с соотношением между длиной трещины и приложенной нагрузкой. Таким образом, для расчета вязкости разрушения выбрано уравнение радиально-срединной трещины. Расчетная вязкость разрушения сначала увеличивается, а затем снижается с увеличением температуры, что связано с различным расходом энергии разрушения и размягчением свободного кремния (рис. 4) [27].

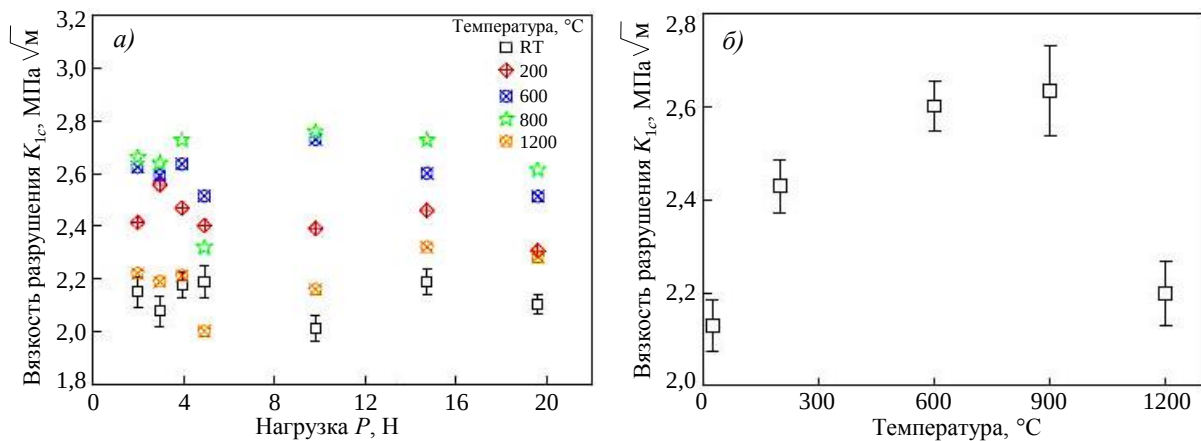


Рис. 4. Зависимость вязкости разрушения от нагрузки (а) и температуры (б) (RT – комнатная температура)

Другой метод, рассмотренный в статье [28], предполагает использование атомно-силовой микроскопии вместо оптического метода для точного детектирования микротвердости по параметрам трещины на поверхности и в глубине отпечатка. Этот метод позволяет с точностью до десятых нанометра изучить поверхность разрушения ККМ. Погрешность в сравнении с оптическим методом по результатам испытаний составила 1–30 % в зависимости от величины приложенной нагрузки. Недостатком данного метода по-прежнему является высокая зависимость получаемого результата значений K_{1c} от точки приложения индентора.

Определение параметра K_{1c} возможно методом трехточечного изгиба. Для этого рассмотрим модель, учитывающую дефекты материала, т. е. справедливую для поликристаллических материалов, и представим в виде формулы (2), определяющей прочность при изгибе [29]:

$$\sigma = \left(\frac{2E\gamma}{\pi l} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где σ – напряжение разрушения; l – полудлина трещины; γ – энергия, затраченная на образование единицы новой поверхности (поверхностная энергия); E – модуль упругости

Для измерения прочности керамических материалов часто используют испытания при изгибе из-за низкой стоимости проведения и удобства изготовления образцов. Подробное описание метода можно найти в ASTM C1161 и ASTM C1421 [30, 31].

Существует три различных режима нагружения образцов для определения критического значения КИН: режим I (рис. 5, а), режим II (рис. 5, б) и режим III (рис. 5, в).

В режиме I нагрузка прикладывается перпендикулярно плоскости трещины, при этом КИН в режиме I обозначим K_I . Значение K_I , при котором напряжение вызывает распространение дефекта, становится критическим КИН (K_{Ic}), который можно рассматривать как меру вязкости разрушения материала. После возникновения трещины в материале вязкость разрушения является мерой способности материала противостоять распространению трещины [29].

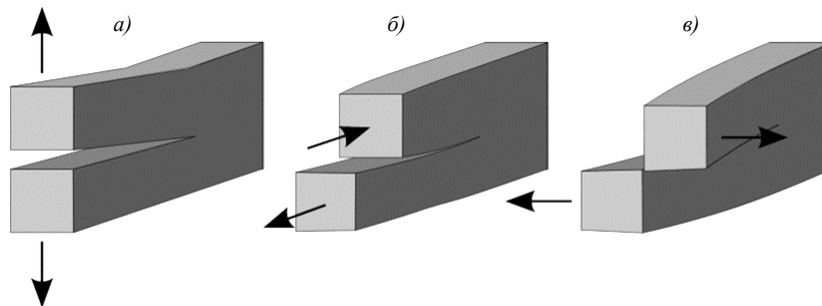


Рис. 5. Режимы нагружения для определения характеристик трещиностойкости I (а), II (б) и III (в)

Для испытания при изгибе в образце предварительно делается надрез. Поперечные сечения шевронного и прямого надреза показаны на рис. 6. Серая область – это область, которую вырезают, в результате чего в образец добавляется дефект известного размера. Образец испытывают посредством трех- или четырехточечного изгиба. Используя максимальную нагрузку при стабильном росте и размерах дефекта, можно рассчитать значение K_{Ic} . Методы подготовки образцов, испытаний и анализа данных подробно описаны в ASTM C1421 [31].

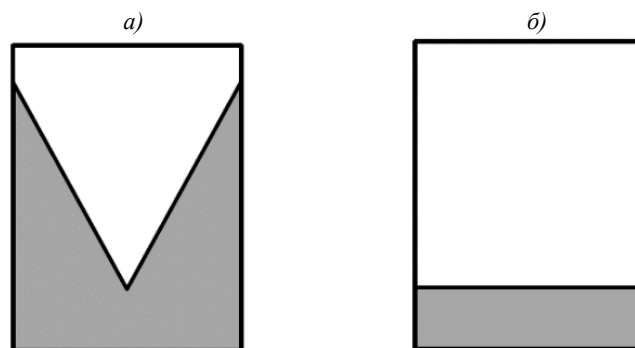


Рис. 6. Схемы шевронного надреза (а) и поперечного сечения прямого надреза (б). Серая область соответствует отрезанному материалу

Соотношение вязкости разрушения K_{Ic} с прочностью при изгибе (уравнение (2)) дает уравнение (3), где Y – корректирующий множитель (поправочный фактор), зависящий от геометрической формы трещины, а параметр K_{Ic} относится к удвоенному модулю упругости, умноженному на поверхностную энергию разрушения γ . Если множитель Y известен, то критический размер дефекта l можно рассчитать с учетом экспериментального измерения вязкости разрушения и прочности при изгибе:

$$K_{Ic} = \sigma Y \sqrt{l}. \quad (3)$$

В работе [29] для различной геометрической формы трещин предлагается использовать следующие корректирующие множители:

- $Y = \sqrt{\pi}$ – для сквозной внутренней трещины;
- $Y = 1,12\sqrt{\pi}$ – для сквозной поверхностной трещины по толщине;
- $Y = 2/\sqrt{\pi}$ – для внутренней круглой трещины;
- для внутренней трещины по толщине образца конечной ширины w расчет производят по уравнению

$$Y = \left[\frac{2w}{l} \tan\left(\frac{\pi l}{2w}\right) \right]^{1/2}. \quad (4)$$

Определение параметра K_{Ic} методом SEVNB (single-edge-V-notched beam) описано в работе [32]. Данный метод заключается в формировании узкого V-образного надреза на одной из самых больших поверхностей образца (рис. 7).

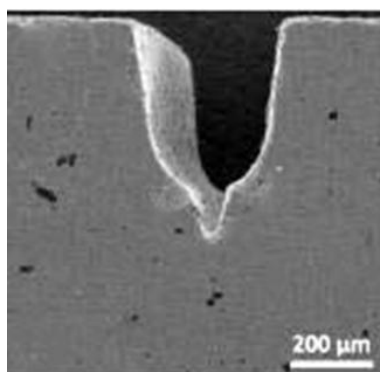


Рис. 7. Изображение поверхности образца ZrC+5 % (объемн.) C, подготовленного по методу SEVNB

Трещиностойкость определяли для каждого образца по формуле

$$K_{Ic} = \frac{F}{b\sqrt{W}} \cdot \frac{S}{W} \cdot \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1-\alpha)^{1,5}} \cdot Y, \quad (5)$$

где F – разрушающая нагрузка, МН; b – ширина образца, м; W – толщина образца, м; S – расстояние между опорами испытательного стенда, м; α – относительная глубина V-образного надреза; Y – корректирующий множитель.

Корректирующий множитель зависит от формы образца и схемы разрушения балки. Для его вычисления использована формула

$$Y = 1,9109 - 5,1552\alpha + 12,6880\alpha^2 - 19,5736\alpha^3 + 15,9377\alpha^4 - 5,1454\alpha^5, \quad (6)$$

где α – относительная глубина V-образного надреза.

Критический КИН для исходной керамики ZrC равен $3,39 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$. Наибольшее влияние на трещиностойкость оказало введение добавки 3 % (объемн.) частиц технического углерода в матрицу ZrC – значение K_{Ic} составило $4,535 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$.

Исследования, проведенные в работе [33], позволяют сделать вывод, что существует значительная разница между значениями КИН, полученными методами индентирования и SEVNB. Индентирование чаще всего показывает завышенную трещиностойкость. Зависимость между значениями K_{1c} , полученными этими методами, не является постоянной и зависит от вида включений в керамической матрице и их количества.

Помимо этого, в работе [33] определено, что отношение $\Delta K_{1cl} = \frac{K_{1cl} - K_{1cN}}{K_{1cl}}$ для керамики ZrO_2 –МУНТ (многослойные углеродные нанотрубки) находится в пределах 0,36–0,4, где параметр K_{1cl} рассчитывается по суммарной длине отпечатка Виккерса, а параметр K_{1cN} рассчитан методом SEVNB.

В работе [34] образцы с надрезом по одной кромке SENB (single-edge-notched beam) использовали для расчета K_{1c} материала. Образцы испытывали в режиме трех- или четырехточечного изгиба согласно ASTM C1421 [31].

Сначала образцы надрезали на режущем станке, оснащенном алмазным диском толщиной 0,3 мм. Затем предварительный надрез затачивали бритвенным лезвием, постоянно промываемым алмазной суспензией с размером частиц 3 мкм (рис. 8). Стержни надрезали с приблизительным отношением длины надреза a к толщине W в пределах $0,2 \leq a/W \leq 0,3$. Испытание проводили при комнатной температуре со скоростью перемещения активной траверсы 0,1 мм/мин. Средний размер трещины измеряли на поверхности излома каждого образца после вскрытия с учетом средних значений между a_{25} , a_{50} и a_{75} .

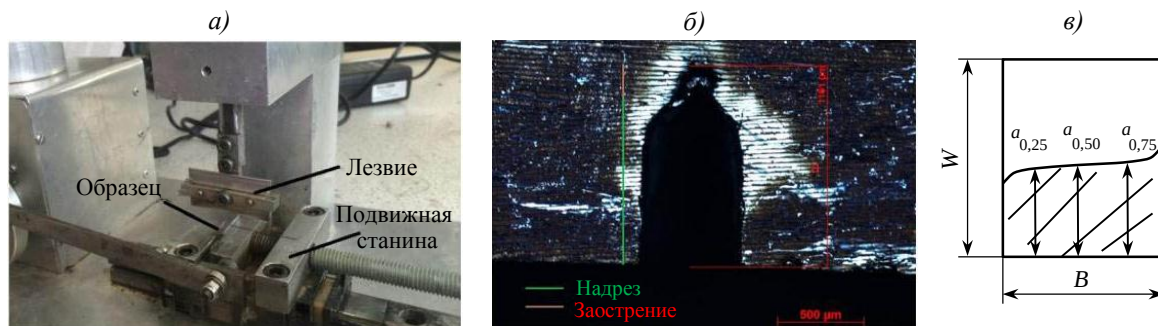


Рис. 8. Оборудование, используемое для заточки надреза, полученного алмазным диском (а), оптическое изображение образца (б) и измерение профиля надреза согласно ASTM C1421 (в)

Вязкость разрушения рассчитывается по уравнению для трехточечного изгиба:

$$K_{1c} = g \left[\frac{PS_0 10^{-6}}{BW^{3/2}} \right] \left[\frac{3 \left[\frac{a}{W} \right]^{1/2}}{2 \left[1 - \frac{a}{W} \right]^{3/2}} \right], \quad (7)$$

$$\text{где } g = g\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{1,99 - [a/W][2,15 - 3,93 \left[\frac{a}{W} \right] + 2,7[a/W]^2]}{1 + 2 \left[\frac{a}{W} \right]}; \quad (8)$$

K_{1c} – вязкость разрушения, $\text{МПа}\sqrt{\text{м}}$; a – средняя длина трещины, измеренная после испытания, м; W – толщина образца, м; B – ширина образца, м; P – максимальная сила, при которой образец разрушается, Н; S_0 – длина внешнего пролета, м.

При четырехточечном изгибе использованы следующие уравнения:

$$K_{1c} = f \left[\frac{P[S_0 - S_l]10^{-6}}{BW^{3/2}} \right] \left[\frac{3\left[\frac{a}{W}\right]^{1/2}}{2\left[1 - \frac{a}{W}\right]^{3/2}} \right], \quad (9)$$

$$\text{где } f = f\left(\frac{a}{W}\right) = 1,9887 - 1,326\left[\frac{a}{W}\right] - \frac{\{3,49 - 0,68\left[\frac{a}{W}\right] + 1,35[a/W]^2\}\left[\frac{a}{W}\right]\{1 - \frac{a}{W}\}}{\{1 + 2\left[\frac{a}{W}\right]\}^2}; \quad (10)$$

где S_l – длина внутреннего пролета.

Кривая сопротивления (*R*-кривая)

В хрупких материалах, таких как керамика, вязкость разрушения не зависит от приращения длины трещины Δa . В этом случае эти материалы характеризуются так называемой горизонтальной кривой трещиностойкости (*R*-кривой) при $K_I = K_{1c} = \text{const}$. В остальных случаях вязкость разрушения изменяется по мере распространения трещины, образуя восходящую *R*-кривую. Энергия, необходимая для распространения трещины внутри микроструктуры, увеличивается, и поведение распространения трещины больше не описывается одним значением K_{1c} , а лучше характеризуется кривой K_J – Δa (*R*-кривая, K_J – КИН, определенный с использованием энергетического подхода) (рис. 9) [35].

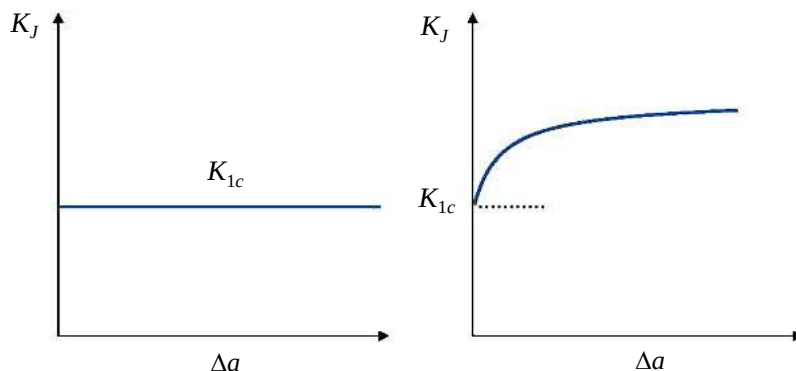


Рис. 9. Горизонтальная и восходящая *R*-кривые

Первое наблюдение изменения поведения *R*-кривой сделано на поликристаллическом оксиде алюминия [36]. Восходящие *R*-кривые позже обнаружены во многих других керамических изделиях, в том числе и в карбиде кремния [37].

В исследовании [38] поведение *R*-кривой биоккомпозитов SiC/PMMA (Poly Methyl Methacrylate) и Al_2O_3 изучено с использованием метода SENB, где образцы нагружали при четырехточечном изгибе в соответствии с ASTM E1820 [39].

На всех испытанных образцах сделан предварительный надрез алмазным лезвием, после чего насечка заточена бритвенным лезвием с соблюдением соотношения $a/W \approx 0,5$. Испытания проводили на сервогидравлической машине с датчиком нагрузки 5 кН при скорости перемещения активной траверсы 0,01 мм/мин. В центре выреза использовали линейно-регулируемый дифференциальный трансформатор (ЛРДТ) с

разрешением 1 мкм для отслеживания перемещения в процессе нагружения (рис. 10). Это электромеханический преобразователь, способный преобразовывать прямолинейное движение образца в соответствующий электрический сигнал. После каждого этапа «нагружения–разгружения» длину трещины измеряли с помощью СЭМ, оптической микроскопии и рентгеновской микротомографии.

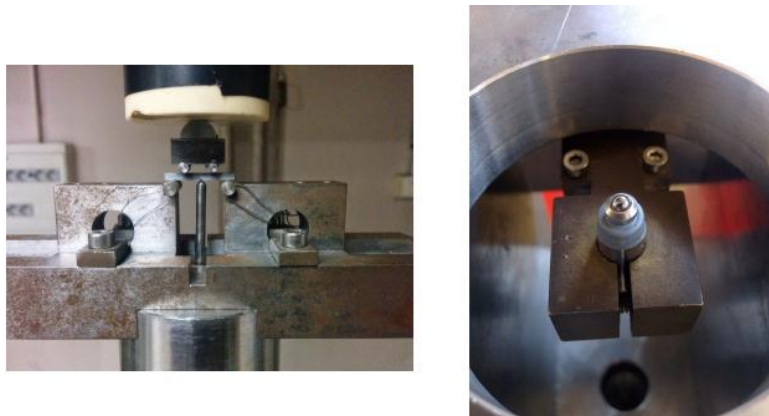


Рис. 10. Настройка для измерения R -кривой с помощью ЛРДТ

Примеры использования включений различных структур в матрицу материала

Повышение вязкости разрушения керамики является одной из основных задач при изготовлении конструкций на ее основе. Задачу создания керамики, демонстрирующей нехрупкое разрушение, решали разными способами, включая добавление волокон или создание керамических материалов со специальной иерархической и волокнистой структурой. Керамические композиционные материалы с волокнистой структурой состоят из твердого прочного материала сердцевины с более слабым материалом границы раздела или оболочки. Оболочка позволяет трещине отклоняться вдоль ядра, в то время как материал сердцевины сохраняет нагрузку, при этом разрушение происходит в отдельном или небольшом количестве сердцевин, а не во всей матрице. В статье [40] исследованы ККМ с волокнистой структурой с ZrB_2 –30 % (объемн.) SiC в качестве сердцевины и графит– ZrB_2 –оболочкой. Образец с 30 % (объемн.) ZrB_2 в оболочке демонстрировал хрупкое разрушение, но когда содержание ZrB_2 в графитовой оболочке уменьшалось до 15 % (объемн.), наблюдалось вязкое разрушение. С улучшением вязкости разрушения обычно наблюдается снижение прочности [41].

Следует отметить, что карбид кремния (SiC) имеет прочность 305–412 МПа, твердость 20–27 ГПа, теплопроводность 105–123 Вт/(м·К), он химически инертен [42]. Эти свойства делают его идеальным для высокотемпературных конструкций. Однако он имеет низкую вязкость разрушения, что затрудняет его применение в конструкциях. Благодаря использованию волокон оплеток некоторые исследователи получают значения K_{Ic} , достигающие $29,7 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ [43].

Во многих случаях формирование композита с несколькими фазами приводит к возникновению термических остаточных напряжений из-за различий в значениях КЛТР между материалами. Эти остаточные напряжения могут быть полезными, однако если они слишком велики, могут развиваться микро- или даже макротрещины [44].

Предыдущие исследования с использованием конечно-элементного моделирования показали, что изменение геометрической формы добавок SiC в ZrB_2 может снизить термические остаточные напряжения, возникающие во время охлаждения от конечной

температуры спекания [45]. Геометрическая форма смоделированных включений была круглой, квадратной, шестиугольной и спиралевидной (рис. 11). Шестиугольная форма привела к увеличению остаточных напряжений вблизи углов соседних гексагональных включений SiC. Однако в квадратном массиве такого увеличения не наблюдали. Спиралевидные включения привели к небольшому уменьшению максимальных растягивающих напряжений по сравнению с предыдущими формами, однако разница между растягивающими и сжимающими напряжениями в соседних фазах значительно уменьшилась [46].

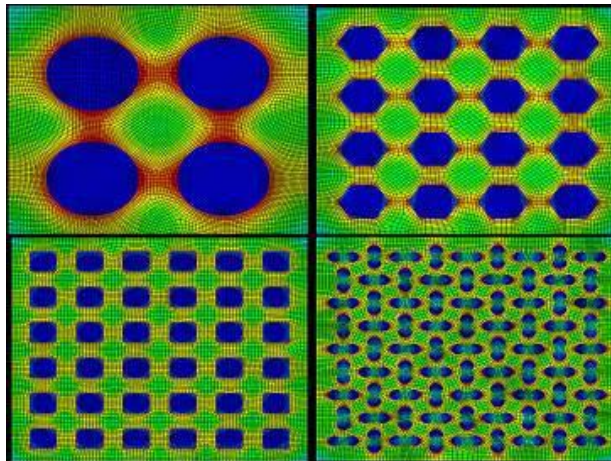


Рис. 11. Примеры геометрической формы смоделированных включений

Получение спиралевидной формы частиц SiC в матрице TiB_2 рассмотрено в исследовании [29] с оценкой прочности и вязкости разрушения. Номинальный состав спирали для этого исследования составлял 75 % (объемн.) TiB_2 –25 % (объемн.) SiC, при этом изменения в фазовом составе использовались для уменьшения микротрещин. Для сравнения использовался обычный образец TiB_2 , армированный 25 % (объемн.) частиц SiC. Добавление спиралевидных включений привело к увеличению вязкости разрушения в среднем на 40 %.

Отпечаток в матрице TiB_2 на рис. 12, а находится в области, где имеется несколько спиралей одинаковой ориентации. Радиальные срединные трещины от отпечатка следуют той же ориентации, что и спирали, а не выходят прямо из углов отпечатка, полученного методом индентирования пирамидой Виккерса. След от отпечатка внутри спирали SiC, изображенный на рис. 12, б, показывает, что радиальные трещины отклоняются вдоль пограничных слоев SiC– TiB_2 , никогда не покидая последний спиральный слой и не возвращаясь в матрицу, что свидетельствует о нехрупком разрушении.

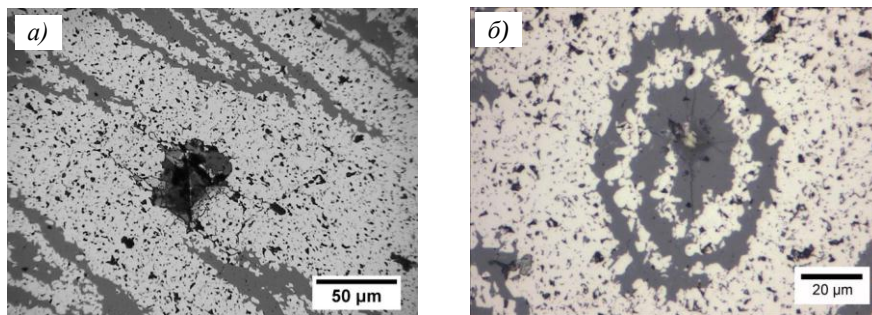


Рис. 12. Отпечаток, полученный методом индентирования пирамидой Виккерса, в матрице TiB_2 (а), а также внутри спирали SiC (б), указывающий на значительный прогиб трещины

Как и в исследовании формирования спиральной геометрической формы SiC в смоделированной матрице ZrB_2 , остаточные термические напряжения в матрице TiB_2 вызвали самопроизвольное микрорастрескивание в матричной фазе [46].

Помимо этого, в статье [29] рассматривается случай, когда в качестве матрицы используется SiC, а спиралевидные включения состоят из TiB_2 . Для сравнения использован номинальный состав спиралей TiB_2 с содержанием 25 % (объемн.) в матрице SiC вместе с порошковым композитом того же общего состава. В отличие от предыдущих исследований, материал с более высоким КЛТР будет использоваться в качестве спиральной фазы, которая должна устранить растрескивание матрицы.

Частицы диборида титана (TiB_2) имеют целый ряд полезных свойств, поэтому они являются совместимой добавкой к карбиду кремния. Исследователи показали, что добавление TiB_2 к SiC повышает вязкость разрушения из-за увеличения отклонения трещины [47].

Оптические микрофотографии отпечатков по Виккерсу на рис. 13 показывают отклонение трещины, вызванное добавлением спиралей в матрицу, что увеличивает вязкость разрушения. Изображение (а) иллюстрирует, как должен выглядеть типичный отпечаток для прямого измерения вязкости разрушения при трещине. Изображение (б) представляет собой отпечаток в непосредственной близости от двух спиралей. Как и ожидалось, радиальные трещины выступают из кончиков вмятины, однако из-за остаточных напряжений в матрице трещины изгибаются и отклоняются от спиральных дополнений. В частности, на изображении (в) одноосного образца радиальные трещины, параллельные спиральям, распространяются вбок, как и на изображении (а), хотя радиальные трещины, перпендикулярные спиральной ориентации, отклоняются, поскольку энергия разрушения поглощается микротрещинами, присутствующими в спиральных слоях. Изображение (г) представляет собой отпечаток, расположенный в середине спирали TiB_2 . Геометрическую форму отпечатка невозможно отличить по количеству сколов в TiB_2 , хотя следует отметить, что ни одна из радиальных/срединных трещин от отпечатка не выходит за пределы самого внешнего слоя спирали, что означает увеличение вязкости разрушения.

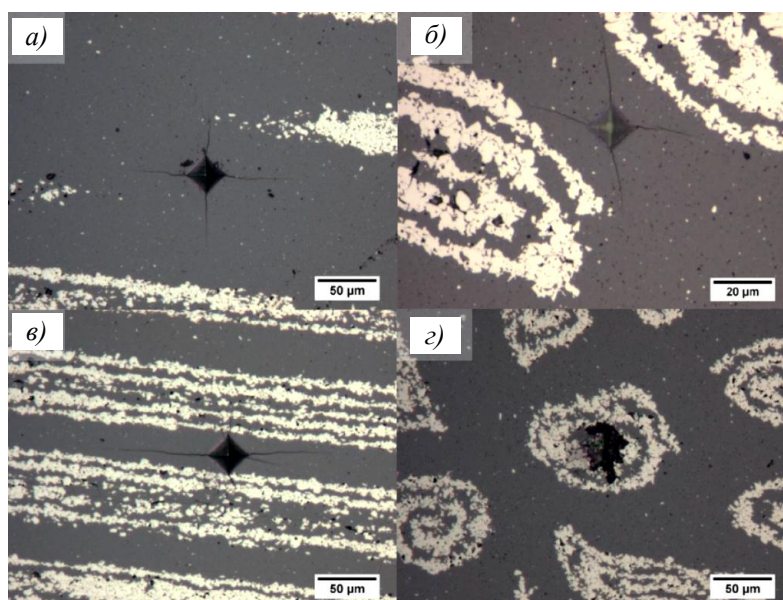


Рис. 13. Отпечатки, полученные при определении вязкости разрушения, внутри спирали (а), вблизи спиралей с остаточными напряжениями (б), между одноосными спиральями (в) и в матрице SiC (г)

В работе [48] рассматривается композит G_p/SiC (карбид кремния с частицами графита), приготовленный с использованием частиц электродного графита и порошков SiC в качестве сырья с использованием процесса нанесения покрытия и технологии спекания горячим прессованием. Измерение прочности при изгибе проводили с помощью метода трехточечного изгиба. Вязкость разрушения определяли методом одностронней надрезанной балки (SENB), при котором надрезы проходили до половины глубины образцов, при этом плоскость надреза располагалась параллельно направлению прессования во время производства. Ширина насечки составляла 0,15 мм. Все измерения проводили при комнатной температуре при трехточечном изгибе. Параметр разрушения K_{Ic} рассчитывали по напряжению разрушения с использованием модифицированного выражения Гриффитса:

$$K_{Ic} = Y \frac{3PL}{2bh^2} a^{1/2}, \quad (11)$$

$$Y = 1,93 - 3,07\left(\frac{a}{h}\right) + 14,53\left(\frac{a}{h}\right)^2 - 25,11\left(\frac{a}{h}\right)^3 + 25,8\left(\frac{a}{h}\right)^4, \quad (12)$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; L – расстояние между опорами испытательного стенда, м; b – ширина образца, м; a – глубина надреза, м; h – глубина рабочей части.

На рис. 14 показано, что прочность композитов при изгибе снизилась, а вязкость разрушения увеличилась с увеличением содержания графита.

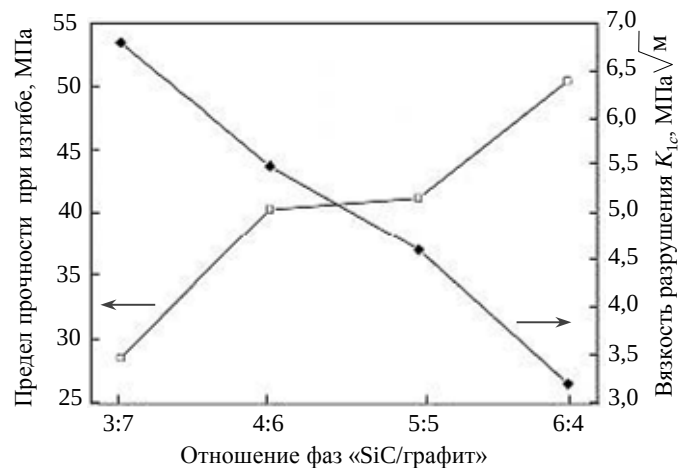


Рис. 14. Прочность при изгибе и вязкость разрушения образцов с разным объемным содержанием SiC и графита, спеченных при температуре 2050 °C в течение 45 мин

Оптические изображения композитов с разным объемным содержанием SiC и графита, спеченных при температуре 2050 °C в течение 45 мин, представлены на рис. 15. На этих изображениях цвет карбида кремния – серый, графита – белый, он внедрен в матрицу SiC в виде островков, а также небольшого количества SiC , внедренного в графитовые сердечники. Известно, что эта микроструктура может улучшить механические свойства и характеристики трения композитов [49].

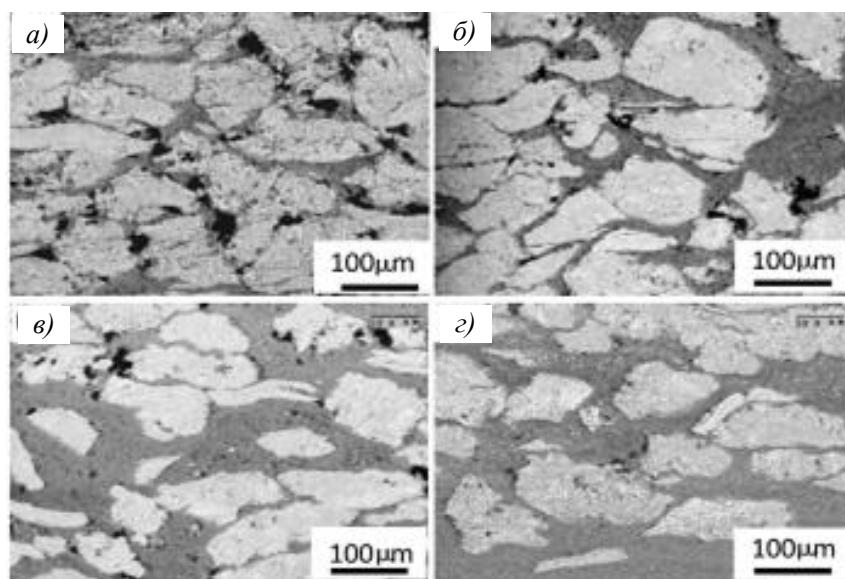


Рис. 15. Оптические изображения образцов с разным объемом спеченного карбида кремния и графита при температуре 2050°C в течение 45 мин: 3:7 (а), 4:6 (б), 5:5 (в) и 6:4 (г)

СЭМ-изображения микроструктур разрушения образцов с разной объемной концентрацией SiC и графита, спеченных при температуре 2050 °C в течение 45 мин, показаны на рис. 16. Особенность композитов – сосуществование транскристаллического разрушения и межкристаллитного растрескивания. Дефекты от графитовых сердечников после извлечения их из композита остаются в виде черных следов (рис. 16, а). Поскольку прочность карбида кремния высокая, то после того, как основная трещина раскола достигла области SiC, она изменила направление, что стало первой причиной улучшения механических свойств композитов. Второй причиной стал фактор вероятности выдергивания графитовых сердечников и межкристаллитного растрескивания SiC (рис. 16, а), что может увеличить вязкость разрушения хрупких материалов SiC, как показано на рис. 14.

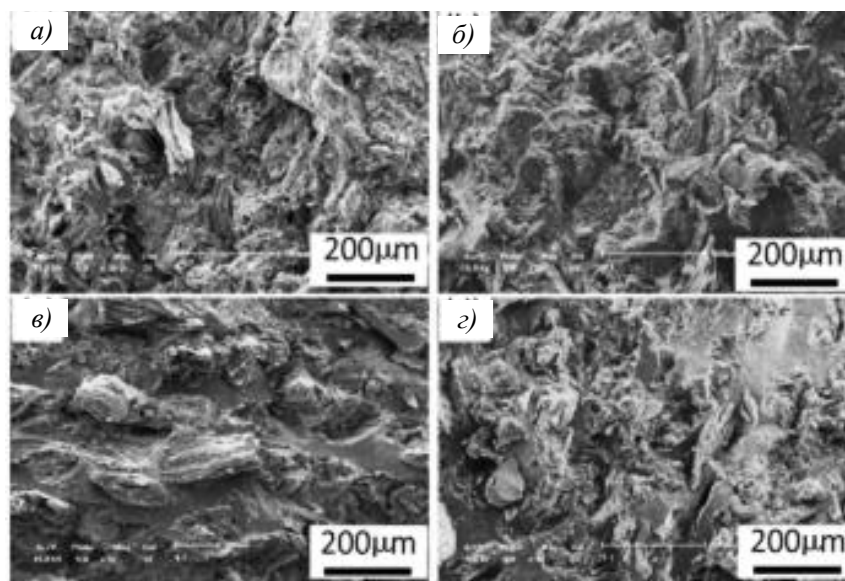


Рис. 16. Микроструктуры разрушения образцов с разным объемом спеченного карбида кремния и графита при температуре 2050 °C в течение 45 мин: 3:7 (а), 4:6 (б), 5:5 (в) и 6:4 (г)

Содержание графита повлияло на значительное увеличение работы разрушения композиционного материала. Таким образом, введение графита должно изменить поведение разрушения путем разветвления трещин в структуре материала.

Прогнозирование процесса роста трещины с помощью компьютерного моделирования

В работе [50] рассматривается компьютерное моделирование процесса роста трещины в керамике ZrB_2 с различной микроструктурой волокон и различными объемными долями мягкой фазы, обогащенной углеродом. Волокна получали методом экструдирования, после чего спекали в горячем графитовом прессе с резистивным нагревом с последующим уплотнением для заполнения свободного пространства между волокнами (рис. 17).

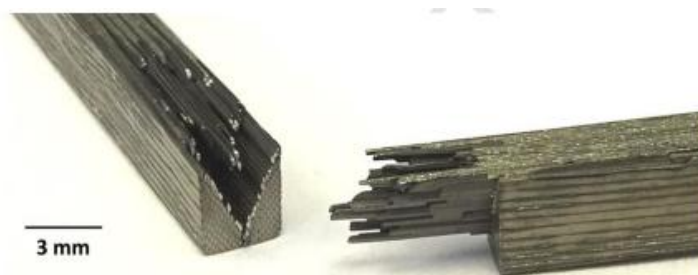


Рис. 17. Испытанный образец с шевронным надрезом, демонстрирующий отклонение трещины вдоль фазы границы ячейки

Содержание мягкой фазы в структуре материала от 10 до 30 % (объемн.) показало значения эффективной вязкости разрушения на 42 % больше, чем у чистого ZrB_2 , что согласовывалось с результатами, полученными экспериментальным методом. Каждая микроструктура с различным значением объемных долей мягкой фазы в некоторой степени продемонстрировала нехрупкое разрушение (рис. 18).

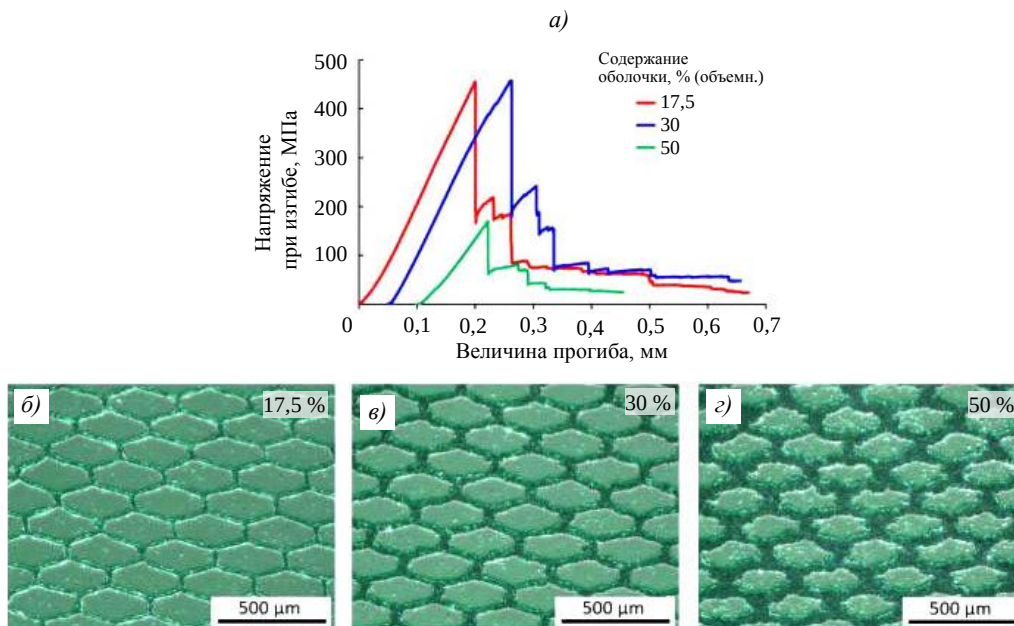


Рис. 18. Зависимость прочности при изгибе от величины прогиба композиционного материала ZrB_2 -C с различным объемным содержанием оболочки

Композиции 90:10, 82,5:17,5 и 70:30 (рис. 19) продемонстрировали одинаковую прочность при изгибе, а композиция 70:30 – самую высокую среднюю прочность ~370 МПа. В целом композиционные материалы продемонстрировали поведение, подобное волокнистым материалам. По сравнению с монолитным ячеистым материалом, волокнистый материал демонстрирует снижение прочности, но увеличение отклонения трещины и, следовательно, возрастание вязкости и работы разрушения.

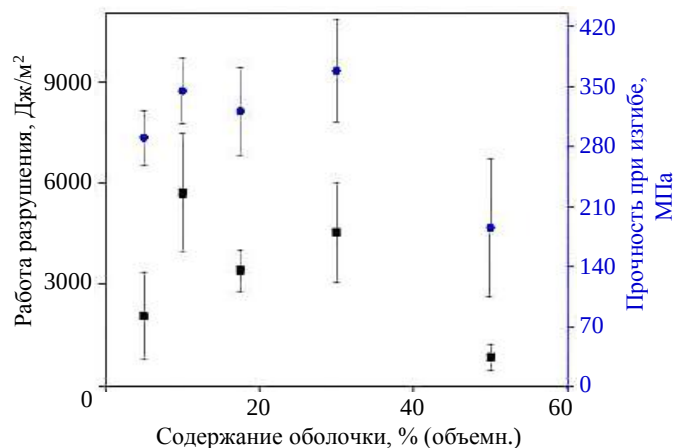


Рис. 19. Работа разрушения (■) и прочность при изгибе (●) композиционного материала ZrB_2-C с различным объемным содержанием оболочки

Работу разрушения этих образцов (рис. 19) рассчитывали только на основе неупругого участка кривой «напряжение–перемещение» (рис. 18), используя площадь под кривой после первых признаков зарождения трещины. Все три варианта микроструктуры показали сохранение нагрузки после первоначального появления трещины, что свидетельствует о нехрупкости ККМ при разрушении. При этом состав 90:10 продемонстрировал самую высокую работу разрушения 5720 Дж/м². После того, как первоначальные попытки измерить вязкость разрушения (K_{Ic}) оказались безуспешными, в качестве параметра для измерения свойств выбрана работа разрушения, измерения которой проводили в соответствии со стандартом ASTM C1421 на образцах с надрезом. Однако действительные испытания на определение K_{Ic} требуют, чтобы трещина прошла через надрез в режиме I. Для всех испытанных волокнистых материалов траектория трещины отклонялась от плоскости и следовала по фазе границы ячейки (рис. 17). Эта трещина указывает на повышенную прочность и вязкое разрушение, но делает измерения K_{Ic} недействительными.

Для изучения поведения J -интеграла рассмотрен волокнистый композиционный материал с ячейкой с высоким содержанием ZrB_2 и мягкой фазой в виде углерода, составляющей 10 % от всего композиционного материала. На рис. 20 представлены траектория трещины и рассчитанный J -интеграл для волокнистого композиционного материала, содержащего 10 % (объемн.) фазы, обогащенной С. Положение вершины трещины связано с положением ее аналогичной точки на диаграмме J -интеграла и показано на рис. 20, б. Значение J -интеграла в начале моделирования связано с началом распространения трещины в обогащенной углеродом фазе (~15 Дж/м²). Значение J -интеграла увеличивалось до достижения первого пика, затем резко снизилось до значения, связанного с распространением трещины в фазе, обогащенной углеродом. Это означает, что как только произойдет зарождение трещины, она будет распространяться в фазе, обогащенной углеродом, пока не встретит границу раздела между границей ячейки,

обогащенной углеродом, и ячейкой, обогащенной ZrB_2 . Затем J -интеграл увеличивается, когда трещина отклоняется под углом 60 градусов и распространяется вдоль края шестиугольника, обогащенного ZrB_2 . Упрочнение обусловлено упругими и прочностными неоднородностями, а также микроструктурой. Как только вершина трещины достигает угла шестиугольника, трещина продвигается к фазе, обогащенной углеродом, параллельно направлению x , и значение J -интеграла уменьшается до значения в фазе, обогащенной углеродом. Среднее из максимальных значений J -интеграла для средних 50 % длины выборки (когда время находится между ~50 и ~160 с) считалось эффективной вязкостью разрушения. Для волокнистого композиционного материала с 10 % (объемн.) фазы, обогащенной углеродом, эффективная вязкость разрушения составила ~31,3 Дж/м², что на 30 % выше значения вязкости разрушения в фазе, обогащенной ZrB_2 .

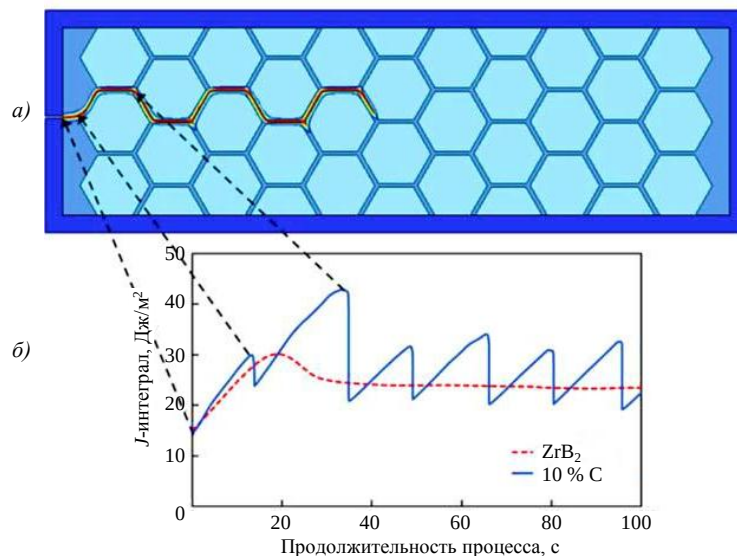


Рис. 20. Распространение трещины в керамическом материале с содержанием углерода 10 % (объемн.) (а) и соответствующий расчетный J -интеграл в зависимости от продолжительности процесса (б)

На рис. 21, а показано влияние различного содержания фазы, обогащенной углеродом, на эффективную вязкость разрушения в волокнистой керамике ZrB_2 -C. С одной стороны, увеличение содержания мягкого слоя, обогащенного углеродом, с 10 до 30 % (объемн.) не оказывает существенного влияния на рассчитанный J -интеграл или результирующую эффективную вязкость разрушения. С другой стороны, при увеличении содержания C до 50 % (объемн.) эффективная вязкость разрушения снижается до вязкости разрушения фазы, обогащенной углеродом (~22 Дж/м²). Такое поведение согласуется с экспериментальными измерениями. Снижение после первого пика на графике отклонения напряжения связано с начальным возникновением трещины при разрушении. Начальная точка трещины в композиционном материале с 50 % (объемн.) углерода соответствует меньшему напряжению изгиба, поэтому данная микроструктура имела самое низкое значение неупругой работы разрушения, что соответствует наименьшей вязкости разрушения. Траектория трещины для каждого случая представлена на рис. 21, б–д. Трещины при шестигранной микроструктуре проходят исключительно через фазу, обогащенную углеродом, что согласуется с экспериментальными наблюдениями (рис. 21, е). Для эффективной вязкости разрушения микроструктурной

керамики не существует стандартного метода измерения из-за смешанных режимов разрушения. Численные результаты для волокнистого ККМ системы ZrB_2 -C подтвердили, что модель может предсказывать увеличение эффективной вязкости разрушения керамики для микроstructures с различным объемным содержанием фазы, обогащенной углеродом.

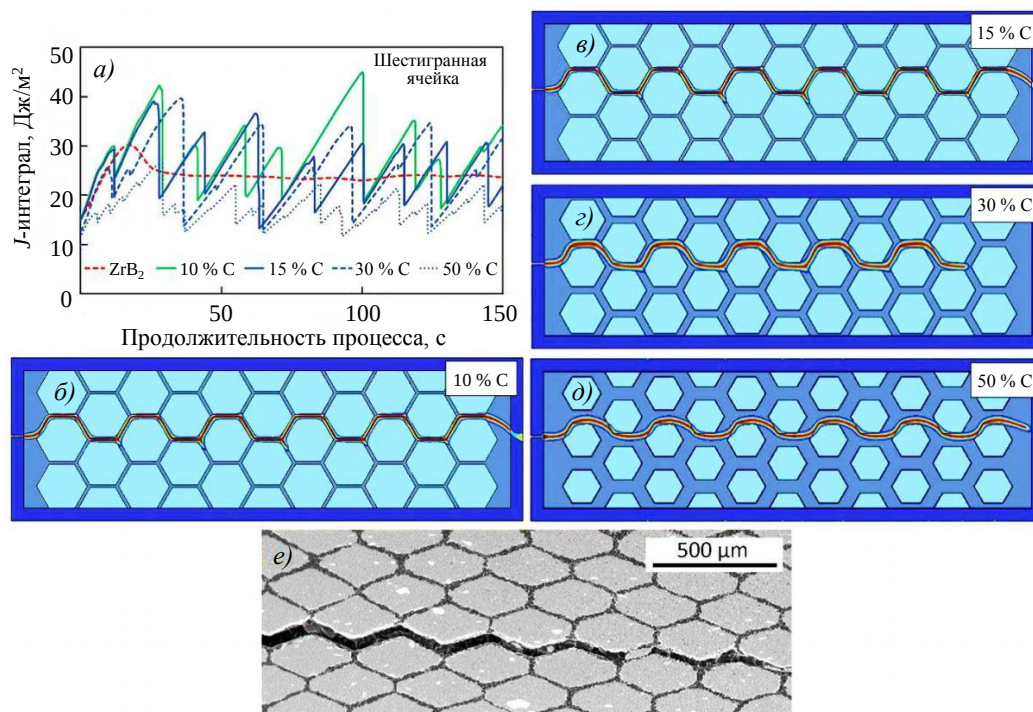


Рис. 21. Рассчитанный J -интеграл для фазы, обогащенной углеродом, в волокнистом композиционном керамическом материале (ККМ) (а) и траектория трещины для 10 (б), 15 (в), 30 (г) и 50 % (объемн.) (д) этой фазы, а также микроstructure ККМ с 10 % (объемн.) этой фазы, показывающая путь трещины (е)

На рис. 22, а показан рассчитанный J -интеграл для волокнистого ККМ с круглыми ячейками, имеющими различную объемную долю фазы, обогащенной углеродом, в пределах от 10 до 50 % (объемн.). На рис. 22, б с 10 % (объемн.) фазы, обогащенной углеродом, круглые ячейки контактируют друг с другом, а области между ними заполнены фазой, обогащенной углеродом. Увеличение силы, необходимой для распространения трещин, связано с отклонением трещины внутри круглых ячеек или распространением трещин вокруг круглых ячеек ZrB_2 . Эта возросшая сила увеличила J -интеграл, как показано на рис. 22, а. Для композиционного материала с 20 % (объемн.) фазы, обогащенной углеродом (рис. 22, в), эффективная вязкость разрушения составляла 35,5 Дж/м², что аналогично эффективной вязкости разрушения для образца с 10 % (объемн.) фазы, обогащенной углеродом. Для случаев с 30 % (объемн.) фазы, обогащенной углеродом (рис. 22, г), присутствует поворот траектории трещины на 9 градусов вокруг круглых ячеек ZrB_2 , что приводит к эффективной вязкости разрушения (ЭВР) 33,5 Дж/м². Даже траектория трещины в композиционном материале с 50 % (объемн.) фазы, обогащенной углеродом (рис. 22, д), не полностью прямая внутри фазы, обогащенной углеродом, и ЭВР гетерогенной системы приблизительно такая же, как для чистой углеродообогащенной фазы. Максимальное значение ЭВР при круглоячеистой микроstructure составило ~61 % от поверхностной энергии трещины ZrB_2 для фазы, обогащенной углеродом, – менее 20 % (объемн.).

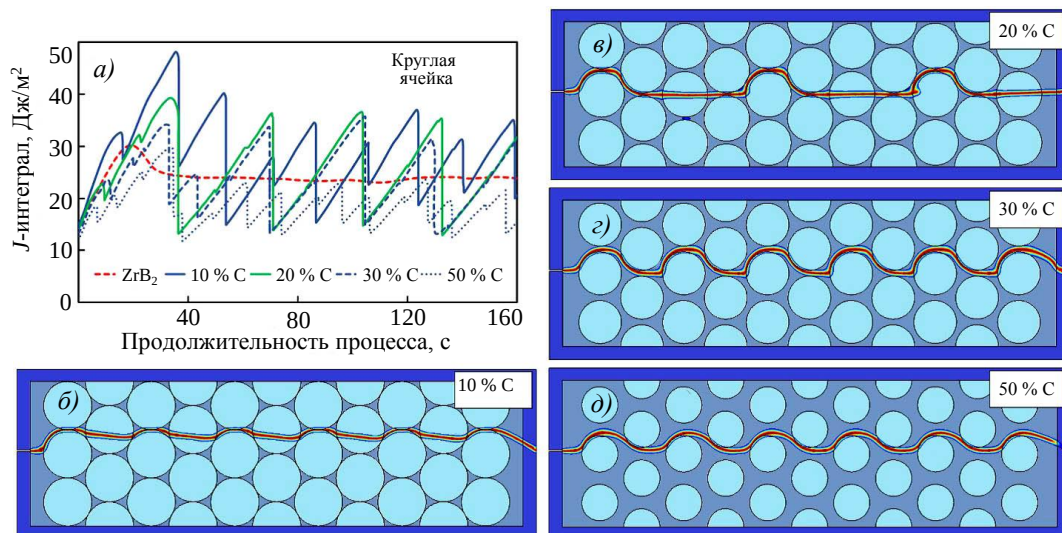


Рис. 22. Рассчитанный J -интеграл в зависимости от продолжительности процесса для различных содержаний фазы, обогащенной углеродом (а), и траектория трещины для 10 (б), 20 (в), 30 (г) и 50 % (объемн.) (д) этой фазы в композите ZrB_2 –C с круглыми ячейками

Заключения

Таким образом, проанализировав данные научно-технической литературы, можно сделать следующие заключения.

Керамические композиционные материалы, в микроструктуру которых входит до 50 % мягкой фазы, имеют улучшенные характеристики трещиностойкости и увеличенное значение работы разрушения. При образовании трещины такие материалы не теряют способности выдерживать приложенную нагрузку.

С помощью методов компьютерного моделирования можно предварительно оценить влияние фазового состава на поведение трещины в процессе ее роста, подобрав оптимальные параметры микроструктуры ККМ, тем самым увеличив работу разрушения материала и критический КИН.

Измерение критического КИН методом индентирования пирамидой Виккерса имеет ряд недостатков в связи с наличием существенной зависимости измеряемого параметра от места приложения пирамиды на поверхности материала. Помимо этого, накладываются определенные трудности при проведении подобного измерения при повышенных температурах.

Измерение критического КИН методом трех- и четырехточечного изгиба позволяет минимизировать расход материала на изготовление испытательных образцов, однако возникают сложности в виде измерения длины прогрессирующей трещины в образце после каждого цикла нагружения. В общем случае в научно-технической литературе, приведенной в данной статье, использовался оптический метод измерения длины трещины, который предполагает разгрузку и снятие образца с испытательной машины с последующим измерением длины трещины с помощью микроскопа. Данный метод значительно более точен по сравнению с методом индентирования пирамидой Виккерса.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Работы (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Список источников

1. Бурковская Н.П., Севостьянов Н.В. Металлокерамические композиционные материалы для подшипников скольжения (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.01.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-84-94.
2. Воронов В.А., Чайникова А.С., Лебедева Ю.Е., Житнюк С.В. Получение, физико-механические и триботехнические свойства горячепрессованного углерод-керамического композиционного материала на основе карбида кремния // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 16.01.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-74-84.
3. Тютин С.С., Иляхинский И.А., Камнев М.А., Африкантов Г.Г. Сравнительная оценка опытных образцов вкладышей подшипников для герметичных электронасосов на стойкость в среде воды высоких параметров // Сб. мат. науч.-практ. конф. «Ядерные технологии: от исследований к внедрению – 2019». Н. Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2019. С. 49–50.
4. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т. 54. № 1. С. 20–24.
5. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В. Высокотемпературный безволоконный керамический композиционный материал // Тез. Междунар. науч.-техн. конф. «Актуальные вопросы авиационного материаловедения». М.: ВИАМ, 2007. С. 83.
6. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Metallurgia, 1977. 215 с.
7. Гринчук П.С., Кияшко М.В., Степкин М.О. и др. Получение плотной реакционно-связанной керамики на основе карбида кремния // Тепло- и массоперенос-2017: сб. науч. тр. Минск, 2017. С. 56–86.
8. Кияшко М.В. Закономерности формирования керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния при наличии свободного кремния: автореф. дис. ... кан. физ.-мат. наук. Минск, 2023. 29 с.
9. Житнюк С.В., Сорокин О.Ю., Журавлева П.Л. Керамика на основе карбида кремния, полученная спеканием гранулированного порошка // Труды ВИАМ. 2020. № 2 (86). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.02.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-50-59.
10. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Ермакова Г.В., Прокопченко Г.М., Каблов Е.Н., Кузнецов Н.Т. Получение нитевидных кристаллов карбида кремния с применением золь-гель метода в объеме SiC-керамики // Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6. № 4. С. 198–211.
11. Yan J., Zhang Zh., Kuriyagawa T. Mechanism for material removal in diamond turning of reaction-bonded silicon carbide // International Journal of Machine Tools & Manufacture. 2009. Vol. 49. P. 366–374. DOI: 10.1016/j.ijmachtools.2008.12.007.
12. Cook J., Gordon J., Evans C., Marsh D. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems // Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. The Royal Society, 1964. P. 508–520.
13. Clegg W., Kendall K., Alford N.M., Button T., Birchall J. A simple way to make tough ceramics // Nature. 1990. Vol. 347. Is. 6292. P. 455–457.
14. Севостьянова И.Н., Хань Лян, Буякова С.П. Формирование структуры и свойств гетеромодульных многокомпонентных керамических композиционных материалов на основе диборида циркония // Сб. докл. Междунар. конф. «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные технологии». Томск, 2023. С. 580–581.
15. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2005. № 2. С. 3–5.
16. Popov O., Chornobuk S., Vishnyakov V. Structure formation of TiB_2 - TiC - B_4C -C hetero-modulus ceramics via reaction hot pressing // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2017. Vol. 64. P. 106–112. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2017.01.012.

17. Popov O., Vishnyakov V. Fracture toughness in some hetero-modulus composite carbides: carbon inclusions and voids // *Advances in Applied Ceramics*. 2017. Vol. 116. No. 2. P. 61–70. DOI: 10.1080/17436753.2016.1208470.
18. Chakrabarti O.P., Ghosh S., Mukerji J. Influence of grain size, free silicon content and temperature on the strength and toughness of reaction-bonded silicon carbide // *Ceramics International*. 1994. Vol. 20. P. 283–286. DOI: 10.1016/0272-8842(94)90042-6.
19. Wilhelm M., Wruss W. Influence of annealing on the mechanical properties of SiC–Si composites with sub-micron SiC microstructures // *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. Vol. 20. P. 1205–1213. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00275-7.
20. Wang Y., Tan S., Jiang D. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC // *Carbon*. 2004. Vol. 42. P. 1833–1839. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.03.018.
21. Huang Q.W., Zhu L.H. High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics below 1400 °C // *Materials letters*. 2005. Vol. 59. P. 1732–1735. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.01.049.
22. Фридман Я.Б. Механические свойства металлов: в 2 ч. М.: Машиностроение, 1972. Ч. 2: Механические испытания. Конструкционная прочность. 368 с.
23. Гнесин Б.А. Возможности управления связностью карбида кремния в композиционных материалах карбид кремния – силициды молибдена // *Наука и образование*. 2014. № 12. С. 941–950. DOI: 10.7463/1214.0751844.
24. Перевислов С.Н. Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора // *Новые огнеупоры*. 2019. № 3. С. 49–54. DOI: 10.17073/1683-4518-2019-3-49-54.
25. Chicot D., Tricoteaux A. Mechanical Properties of Ceramic by Indentation: Principle and Applications // *Ceramic Materials. InTech*, 2010. P. 116–154.
26. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Уткин Д.А., Автаева Я.В. Оборудование для определения физико-механических характеристик материалов методом вдавливания (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 12.02.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-107-124.
27. Rao X., Zhang F., Luo X., Ding F. Characterization of hardness, elastic modulus and fracture toughness of RB–SiC ceramics at elevated temperature by Vickers test // *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 744. P. 426–435. DOI: 10.1016/j.msea.2018.12.044.
28. Лапицкая В.А., Кузнецова Т.А., Чижик С.А., Гринчук П.С. Определение трещиностойкости с использованием АСМ // *Сб. докл. XIII Междунар. конф. «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии»*. Минск, 2018. С. 260–266.
29. Lynn A. Development and characterization of spiral additions in a ceramic matrix // *Materials science and engineering: Masters Theses*. 2014. No. 7326. 71 p.
30. ASTM C1161-13. Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature. West Conshohocken: ASTM International, 2013. 19 p.
31. ASTM C1421-16. Standard test methods for determination of fracture toughness of advanced ceramics. West Conshohocken: ASTM International, 2016. 31 p.
32. Мировой Ю.А., Бурлаченко А.Г., Буякова С.П. Исследование трещиностойкости гетеромодульных композитов ZrC/C SEVNB-методом // *Тез. конф. «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии»*. Томск, 2020. С. 330–331. DOI: 10.17223/9785946219242/212.
33. Мировой Ю.А. Керамические композиционные материалы с высокой трещиностойкостью на основе карбида, оксида и борида циркония: дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2023. 145 с.
34. Ferraro C. Bio-inspired ceramic based composites. London, 2016. 246 p. DOI: 10.25560/45538.
35. Munz D., Fett T. *Ceramics: mechanical properties, failure behavior, material selection*. Springer, 1999. 298 p.
36. Hubner H., Jillek W. Sub-critical crack extension and crack resistance in polycrystalline alumina // *Journal of Materials Science*. 1977. Vol. 12. P. 117–125. DOI: 10.1007/BF00738476.

37. Nose T., Fujii T. Evaluation of fracture toughness for ceramic materials by a single-edge-precracked-beam method // *Journal of the American Ceramic Society*. 1988. Vol. 71. P. 328–333. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05049.x.
38. Cui W., Li M., Liu J. et al. A Strong Integrated Strength and Toughness Artificial Nacre Based on Dopamine Cross-Linked Graphene Oxide // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8. P. 9511–9517. DOI: 10.1021/nn503755c.
39. ASTM E1820-15a. Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness. West Conshohocken: ASTM International, 2015. 48 p.
40. Zimmermann J.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Thermal Shock Resistance and Fracture Behavior of ZrB₂-Based Fibrous Monolith Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 92. Is. 1. P. 161–166.
41. Kamiya A., Nakano K., Kondoh A. Fabrication and properties of hot-pressed SiC whisker-reinforced TiB₂ and TiC composites // *Journal of Materials Science Letters*. 1989. Vol. 8. P. 566–568. DOI: 10.1007/BF00720300.
42. Munro R.G. Material Properties of a Sintered α -SiC // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1997. Vol. 26. Is. 5. P. 1195–1203. DOI: 10.1063/1.556000.
43. Luo Z., Zhou X., Yu J. Mechanical properties of SiC/SiC composites by PIP process with a new precursor at elevated temperature // *Materials Science and Engineering: A*. 2014. Vol. 607. P. 155–161. DOI: 10.1016/j.msea.2014.03.011.
44. Magley D., Winholtz F., Faber K. Residual Stresses in a Two-Phase Microcracking Ceramic // *Journal of the American Ceramic Society*. 1990. Vol. 73. Is. 6. P. 1641–1644. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb09808.x.
45. Teague M. Modeling and Measurement of Thermal Residual Stresses and Isotope Effects on Thermo Physical Properties of ZrB₂-SiC Ceramics // *Materials Science and Engineering: Master Thesis*. Missouri, 2008. No. 4624. 111 p.
46. A Method for Toughening via the Production of Spiral Architectures through Powder Loaded Polymer Extrusion and Toughened Materials Formed Thereby: pat. US8192853; appl. 12.09.08; publ. 19.03.09.
47. King D.S., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Silicon carbide-titanium diboride ceramic composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2013. Vol. 33. Is. 15–16. P. 2943–2951. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.031.
48. Yu L., Zhao J., Yue X.Y. et al. Microstructure and Properties of Graphite Embedded SiC Composite by Coating Method // *Advanced Materials Research*. 2010. Vol. 105–106. P. 855–858. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.105-106.855.
49. Sieber N., Seyller Th., Ley L. et al. Synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy study of hydrogen-terminated 6H-SiC {0001} surfaces // *Physical Review B*. 2003. Vol. 67. Is. 20. P. 205304. DOI: 10.1103/PhysRevB67.205304.
50. Emdadi A., Watts J., Fahrenholtz W.G. et al. Predicting effective fracture toughness of ZrB₂-based ultra-high temperature ceramics by phase-field modeling // *Materials & Design*. 2020. Vol. 192. P. 11. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108713.

References

1. Burkovskaya N.P., Sevostyanov N.V. Cermets for plain bearings (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 14, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-84-94.
2. Voronov V.A., Chainikova A.S., Lebedeva Yu.E., Zhitnyuk S.V. Production, physico-mechanical and tribotechnical properties of hot-pressed carbon-ceramic composite material on the basis of silicon carbide. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 14, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-74-84.
3. Tyutin S.S., Ilyakhinsky I.A., Kamnev M.A., Afrikantov G.G. Comparative evaluation of prototypes of bearing shells for sealed electric pumps for resistance to high-parameter water. *Reports Sci.-Pract. Conf. «Nuclear technologies: from research to implementation–2019»*. N. Novgorod: NSTU named after R.E. Alekseev, 2019, pp. 49–50.

4. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S. Promising high-temperature ceramic composite materials. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. 54, no. 1, pp. 20–24.
5. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V. High-temperature fiber-free ceramic composite material. *Abstract Int. Sci.-Tech. conf. «Actual issues of aviation materials science»*. Moscow: VIAM, 2007, p. 83.
6. Gnesin G.G. *Silicon carbide materials*. Moscow: Metallurgiya, 1977, 215 p.
7. Grinchuk P.S., Kiyashko M.V., Stepkin M.O. et al. Production of dense reaction-bonded ceramics based on silicon carbide. *Heat and mass transfer–2017*. Minsk, 2017, pp. 56–86.
8. Kiyashko M.V. *Regularities of formation of ceramics based on reaction-bonded silicon carbide in the presence of free silicon*: abstract thesis, Cand. Sc. (Phys. & Math). Minsk, 2023, 29 p.
9. Zhitnyuk S.V., Sorokin O.Yu., Zhuravleva P.L. Silicon carbide ceramics obtained by sintering granular powder. *Trudy VIAM*, 2020, no. 2 (86), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 05, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-50-59.
10. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Grashchenkov D.V., Solntsev S.S., Ermakova G.V., Prokopchenko G.M., Kablov E.N., Kuznetsov N.T. Production of silicon carbide whiskers using the sol-gel method in the bulk of SiC ceramics. *Kompozity i nanostruktury*, 2014, vol. 6, no. 4, pp. 198–211.
11. Yan J., Zhang Zh., Kuriyagawa T. Mechanism for material removal in diamond turning of reaction-bonded silicon carbide. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 2009, vol. 49, pp. 366–374. DOI: 10.1016/j.ijmachtools.2008.12.007.
12. Cook J., Gordon J., Evans C., Marsh D. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. The Royal Society, 1964, pp. 508–520.
13. Clegg W., Kendall K., Alford N.M., Button T., Birchall J. A simple way to make tough ceramics. *Nature*, 1990, vol. 347, is. 6292, pp. 455–457.
14. Sevostyanova I.N., Han Liang, Buyakova S.P. Formation of the structure and properties of heteromodular multicomponent ceramic composite materials based on zirconium diboride. *Reports Int. Conf. «Physical mesomechanics. Materials with a multilevel hierarchically organized structure and intelligent technologies»*. Tomsk, 2023, pp. 580–581.
15. Kablov E.N., Shchetanov B.V., Ivakhnenko Yu.A., Balinova Yu.A. Promising reinforcing high-temperature fibers for metal and ceramic composite materials. *Aviacionnye materiay i tehnologii*, 2005, no. 2, pp. 3–5.
16. Popov O., Chornobuk S., Vishnyakov V. Structure formation of $\text{TiB}_2\text{--TiC--B}_4\text{C--C}$ hetero-modulus ceramics via reaction hot pressing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, vol. 64, pp. 106–112. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2017.01.012.
17. Popov O., Vishnyakov V. Fracture toughness in some hetero-modulus composite carbides: carbon inclusions and voids. *Advances in Applied Ceramics*, 2017, vol. 116, no. 2, pp. 61–70. DOI: 10.1080/17436753.2016.1208470.
18. Chakrabarti O.P., Ghosh S., Mukerji J. Influence of grain size, free silicon content and temperature on the strength and toughness of reaction-bonded silicon carbide. *Ceramics International*, 1994, vol. 20, pp. 283–286. DOI: 10.1016/0272-8842(94)90042-6.
19. Wilhelm M., Wruss W. Influence of annealing on the mechanical properties of SiC–Si composites with sub-micron SiC microstructures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, pp. 1205–1213. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00275-7.
20. Wang Y., Tan S., Jiang D. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC. *Carbon*, 2004, vol. 42, pp. 1833–1839. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.03.018.
21. Huang Q.W., Zhu L.H. High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics below 1400 °C. *Materials letters*, 2005, vol. 59, pp. 1732–1735. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.01.049.
22. Friedman Ya.B. *Mechanical properties of metals*: in 2 parts. Moscow: Mashinostroenie, 1972, part 2: Mechanical tests. Structural strength, 368 p.

23. Gnesin B.A. Possibilities of controlling the connectivity of silicon carbide in silicon carbide - molybdenum silicide composite materials. *Nauka i obrazovanie*, 2014, no. 12, pp. 941–950. DOI: 10.7463/1214.0751844.
24. Perevislov S.N. Evaluation of crack resistance of reaction-sintered composite materials based on boron carbide. *Novye ognepory*, 2019, no. 3, pp. 49–54. DOI: 10.17073/1683-4518-2019-3-49-54.
25. Chicot D., Tricoteaux A. Mechanical Properties of Ceramic by Indentation: Principle and Applications. *Ceramic Materials*. InTech, 2010, pp. 116–154.
26. Oreshko E.I., Erasov V.S., Utkin D.A., Avtayeve Ya.V. The equipment for definition of physico-mechanical characteristics of materials by press-in method (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 12. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 12, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-107-124.
27. Rao X., Zhang F., Luo X., Ding F. Characterization of hardness, elastic modulus and fracture toughness of RB–SiC ceramics at elevated temperature by Vickers test. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, vol. 744, pp. 426–435. DOI: 10.1016/j.msea.2018.12.044.
28. Lapitskaya V.A., Kuznetsova T.A., Chizhik S.A., Grinchuk P.S. Determination of crack resistance using AFM. *Reports XIII Int. Conf. «Methodological aspects of scanning probe microscopy»*. Minsk, 2018, pp. 260–266.
29. Lynn A. Development and characterization of spiral additions in a ceramic matrix. *Materials science and engineering: Masters Theses*, 2014, no. 7326, 71 p.
30. ASTM C1161-13. *Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature*. West Conshohocken: ASTM International, 2013, 19 p.
31. ASTM C1421-16. *Standard test methods for determination of fracture toughness of advanced ceramics*. West Conshohocken: ASTM International, 2016, 31 p.
32. Mirov Yu.A., Burlachenko A.G., Buyakova S.P. Study of crack resistance of heteromodal ZrC/C composites by the SEVNB method. *Reports conf. «Physical mesomechanics. Materials with a multilevel hierarchically organized structure and intelligent manufacturing technologies»*. Tomsk, 2020, pp. 330–331. DOI: 10.17223/9785946219242/212.
33. Mirov Yu.A. *Ceramic composite materials with high crack resistance based on zirconium carbide, oxide and boride*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Tomsk, 2023, 145 p.
34. Ferraro C. *Bio-inspired ceramic based composites*. London, 2016, 246 p. DOI: 10.25560/45538.
35. Munz D., Fett T. *Ceramics: mechanical properties, failure behavior, material selection*. Springer, 1999, 298 p.
36. Hubner H., Jillek W. Sub-critical crack extension and crack resistance in polycrystalline alumina. *Journal of Materials Science*, 1977, vol. 12, pp. 117–125. DOI: 10.1007/BF00738476.
37. Nose T., Fujii T. Evaluation of fracture toughness for ceramic materials by a single-edge-precracked-beam method. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, vol. 71, pp. 328–333. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05049.x.
38. Cui W., Li M., Liu J. et al. A Strong Integrated Strength and Toughness Artificial Nacre Based on Dopamine Cross-Linked Graphene Oxide. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, pp. 9511–9517. DOI: 10.1021/nn503755c.
39. ASTM E1820-15a. *Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness*. West Conshohocken: ASTM International, 2015, 48 p.
40. Zimmermann J.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Thermal Shock Resistance and Fracture Behavior of ZrB₂-Based Fibrous Monolith Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, vol. 92, is. 1, pp. 161–166.
41. Kamiya A., Nakano K., Kondoh A. Fabrication and properties of hot-pressed SiC whisker-reinforced TiB₂ and TiC composites. *Journal of Materials Science Letters*, 1989, vol. 8, pp. 566–568. DOI: 10.1007/BF00720300.
42. Munro R.G. Material Properties of a Sintered α -SiC. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1997, vol. 26, is. 5, pp. 1195–1203. DOI: 10.1063/1.556000.
43. Luo Z., Zhou X., Yu J. Mechanical properties of SiC/SiC composites by PIP process with a new precursor at elevated temperature. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, vol. 607, pp. 155–161. DOI: 10.1016/j.msea.2014.03.011.

44. Magley D., Winholtz F., Faber K. Residual Stresses in a Two-Phase Microcracking Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, vol. 73, is. 6, pp. 1641–1644. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb09808.x.
45. Teague M. Modeling and Measurement of Thermal Residual Stresses and Isotope Effects on Thermo Physical Properties of ZrB_2 –SiC Ceramics. *Materials Science and Engineering: Master Thesis*. Missouri, 2008, no. 4624, 111 p.
46. *A Method for Toughening via the Production of Spiral Architectures through Powder Loaded Polymer Extrusion and Toughened Materials Formed Thereby*: pat. US8192853; appl. 12.09.08; publ. 19.03.09.
47. King D.S., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Silicon carbide-titanium diboride ceramic composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, vol. 33, is. 15–16, pp. 2943–2951. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.031.
48. Yu L., Zhao J., Yue X.Y. et al. Microstructure and Properties of Graphite Embedded SiC Composite by Coating Method. *Advanced Materials Research*, 2010, vol. 105–106, pp. 855–858. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.105-106.855.
49. Sieber N., Seyller Th., Ley L. et al. Synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy study of hydrogen-terminated 6H-SiC {0001} surfaces. *Physical Review B*, 2003, vol. 67, is. 20, p. 205304. DOI: 10.1103/PhysRevB67.205304.
50. Emdadi A., Watts J., Fahrenholtz W.G. et al. Predicting effective fracture toughness of ZrB_2 -based ultra-high temperature ceramics by phase-field modeling. *Materials & Design*, 2020, vol. 192, p. 11. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108713.

Информация об авторах

Ерин Кирилл Дмитриевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Сорокин Олег Юрьевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Монин Сергей Алексеевич, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Горбовец Михаил Александрович, начальник Испытательного центра, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Kirill D. Erin, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Oleg Yu. Sorokin, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Sergey A. Monin, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Michael A. Gorbovets, Head of Testing Center, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 28.06.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.07.2024.
The article was submitted 28.06.2024; approved and accepted for publication after reviewing 12.07.2024.

Научная статья

УДК 678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-71-88

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ УГЛЕПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

М.И. Валуева¹, И.В. Зеленина¹, А.В. Начаркина¹, А.И. Сидорина¹, А.В. Славин¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлен актуальный обзор научно-технической информации в области разработок и исследований высокотемпературных углепластиков на основе термореактивных полиимидных связующих и технологий их изготовления. Рассмотрен мировой рынок полиимидных связующих и углепластиков на их основе, приведены особенности изготовления углепластиков на основе полиимидных связующих, их свойства и применение, изучены публикационная активность, мировые тенденции развития и основные направления исследований в данной области.

Ключевые слова: высокотемпературные полимерные композиционные материалы, высокотемпературные углепластики, полиимидные связующие, рынок, технологии, тенденции

Для цитирования: Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Сидорина А.И., Славин А.В. Высокотемпературные углепластики на основе полиимидных связующих // Труды ВИАМ. 2024. № 11 (141). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-71-88.

Scientific article

HIGH-TEMPERATURE CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS BASED ON POLYIMIDE BINDERS

M.I. Valueva¹, I.V. Zelenina¹, A.V. Nacharkina¹, A.I. Sidorina¹, A.V. Slavin¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The article presents an up-to-date review of scientific and technical information in the field of development and research of high-temperature carbon fiber reinforced plastics based on thermosetting polyimide binders and their manufacturing technology. The article considers the world market of polyimide binders and carbon fiber reinforced plastics based on them, the features of the production of carbon fiber reinforced plastics based on polyimide binders, their properties and application, studies publication activity, global development trends and the main areas of research in this area.

Keywords: high-temperature polymer composite materials, high-temperature carbon fiber reinforced plastics, polyimide binders, market, technologies, trends

For citation: Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Sidorina A.I., Slavin A.V. High-temperature carbon fiber reinforced plastics based on polyimide binders. *Trudy VIAM*, 2024, no. 11 (141), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-71-88.

Введение

За последнее десятилетие применение армированных волокнами композиционных материалов с использованием полимерных матриц значительно расширилось. В настоящее время они используются, в том числе для несущих конструкций пассажирских и транспортных самолетов, а также спутников и космических аппаратов [1, 2].

Помимо успешно применяемых в составе высоконагруженных деталей летательных аппаратов высокопрочных углепластиков, рассчитанных на рабочую температуру до 150 °С, возникла необходимость в разработке высокотемпературных полимерных композиционных материалов (ВПКМ) для теплонагруженных элементов конструкций авиационно-космической техники нового поколения. Такие материалы должны обеспечивать высокий уровень сохранения показателей упруго-прочностных свойств при воздействии повышенных температур эксплуатации [3–5].

Мировой рынок высокотемпературных полимерных связующих для ВПКМ динамично развивается. На рис. 1 приведено соотношение областей применения высокотемпературных полимерных связующих на мировом рынке. Если в 2021 г. объем рынка высокотемпературных полимерных связующих оценивался в 0,96 млрд \$ США, то к 2030 г., согласно прогнозам, он достигнет 2,4 млрд \$ США при среднегодовом темпе роста 10,7 % [6].

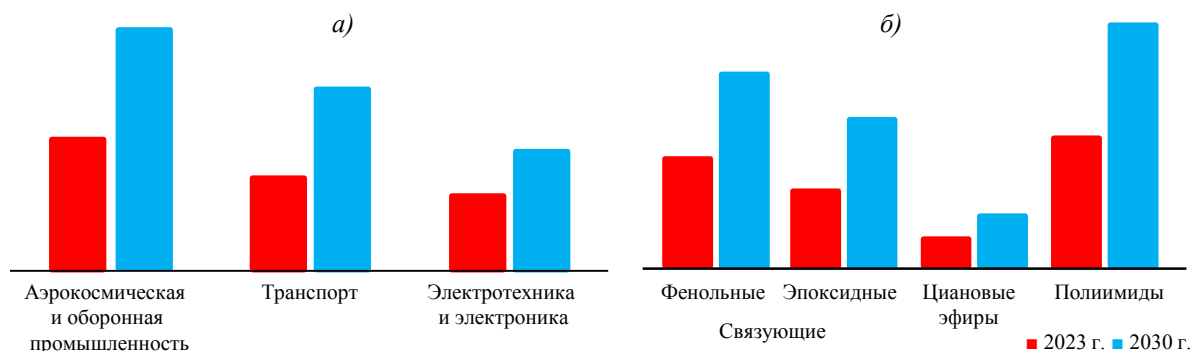


Рис. 1. Соотношение областей применения высокотемпературных полимерных связующих на мировом рынке (а) и мировой рынок высокотемпературных полиимидных связующих в сравнении с традиционными полимерными связующими (б) в 2023 г. и прогноз на 2030 г. [6]

Наибольшую долю рынка (рис. 1, а) в течение прогнозируемого периода занимает сегмент аэрокосмической и оборонной промышленности, что обуславливает растущий спрос на высокотемпературные полимерные связующие и ВПКМ на их основе. Высокотемпературные полимеры обеспечивают термическую стабильность, высокий уровень механических свойств и химическую стойкость, что делает их пригодными для изготовления воздухопроводов, горячих секций двигателей, систем теплозащиты, сопел ракетных двигателей, в том числе для применения взамен титана, в ракетах-носителях и самолетах.

Из данных рис. 1, б видно, что наибольшую долю рынка (по сравнению с распространенными традиционными классами связующих) занимает сегмент полиимидов, широко применяемых за рубежом в элементах конструкций изделий авиационной техники с температурой эксплуатации 280–300 °С и обеспечивающих высокую размеростабильность при повышенных температурах, пожаробезопасность и устойчивость к воздействию ионизирующего излучения [6].

Для иллюстрации возможности применения полиимидных ВПКМ в нагруженных структурах в табл. 1 приведено сравнение с титановыми сплавами марок ТС4 и ТС6.

Таблица 1

Данные по свойствам полиимидных ВПКМ в сравнении с титановыми сплавами [7]

Материал	Плотность, кг/м ³	Модуль $E \cdot 10^{-5}$, (Н·м)/кг		Прочность $\sigma \cdot 10^{-7}$, (Н·м)/кг	
		при температуре, °С			
		20	400	20	400
TC4	4440	2,18	1,45	2,52	2,07
TC6	4500	2,18	1,74	2,51	2,18
HT400/CCF800	1500	14,65	13,14	10,00	8,67
P2SI® 900HT/T360	1330	10,08	9,92	—	—

Как видно, при более низкой плотности прочность и жесткость у полиимидных ВПКМ выше, чем у титановых сплавов, что свидетельствует о возможности их использования в качестве конструкционных материалов самолета взамен титановых сплавов.

В данной статье представлен обзор научно-технической информации в области высокотемпературных углепластиков (ВУП) на основе полиимидных связующих, включая мировой рынок полиимидных связующих и ВУП на их основе, особенности изготовления таких углепластиков на основе полиимидных связующих и их свойства.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Мировой рынок, патентная и публикационная активность в области полиимидов

Мировой рынок полиимидных материалов географически разделен на Азиатско-Тихоокеанский регион, Северную и Южную Америку, Европу, Ближний Восток и Северную Африку. При этом Азиатско-Тихоокеанский регион опережает другие регионы по объему рынка (80 %) и по оценкам будет расти самыми быстрыми темпами среди других регионов в течение прогнозируемого периода до 2028 г. Второй по величине – рынок Северной Америки (17 %), третий – Европы (3 %). В связи с ростом урбанизации отмечается повышение показателей в таких странах, как Индия и Китай [8–10].

В сообщении [9] представлен прогноз о мировом рынке полиимидных пластиков с количественным и качественным анализом. Размер рынка полиимидных пластиков, оценки и прогнозы представлены с точки зрения объема производства/отгрузок (в тысячах тонн) и доходов (в млн \$ США) с учетом 2021 г. в качестве базового года, с историческими и прогнозируемыми данными за период с 2017 по 2028 г. Объем производства полиимидных связующих оценивается в 5,5 млрд \$ США и по прогнозам к 2029 г. достигнет 8,7 млрд \$ США при среднегодовом темпе роста 6,3 % в течение прогнозируемого периода. Объем мирового рынка полиимидных углепластиков оценивается в 9,1 млрд \$ США и по прогнозам к 2028 г. составит 13,9 млрд \$ США при среднегодовом темпе роста 7,4 % в течение прогнозируемого периода. Согласно сайту научно-аналитической информации Science Direct научного издательства Elsevier, за последнее десятилетие количество публикаций на тему полиимидных ВПКМ возросло с 400 до 1860 (рис. 2). С 2013 по 2023 гг. отмечается увеличение количества публикаций, содержащих ключевое слово «полиимидный углепластик», в ~4,5 раза.

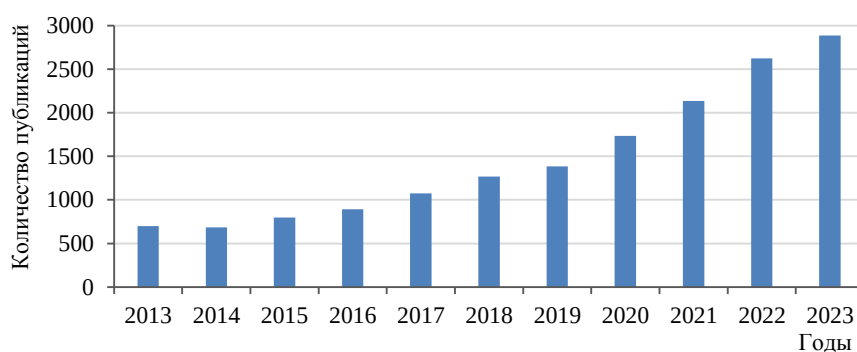


Рис. 2. Публикационная активность за последнее десятилетие на тему «Полиимидный композит», согласно базам данных Science Direct

Проанализированы данные патентной активности (на основе базы Google Patents) по направлению *polyimide carbon fiber*. В табл. 2 приведены данные по количеству патентов, связанных с полиимидными ВУП и технологиями их переработки, – поэтапно за срок с подачи первых патентов по 2023 г., а также ряда стран в общем количестве полученных патентов.

Таблица 2

Патентная активность по направлению *polyimide carbon fiber*

Страна	Количество патентов/доля от общего количества патентов, %, за период		
	1955–2000 гг.	2001–2010 гг.	2011–2023 гг.
США	1466/71	1807/6	5042/33
Япония	171/8	746/19	3778/25
Китай	19/1	433/11	2234/15
Южная Корея	66/3	312/8	1467/10
Европа	248/12	402/10	1324/9
Другие страны	90/4	197/5	1215/8
Итого	2060	3897	15060

Лидером по количеству оформленных патентов в каждом рассматриваемом периоде являются США. За период 1955–2000 гг. вклад США в общее количество патентов составлял 71 %, а за последние 14 лет доля патентов США в общем количестве снизилась до 33 %. В это же время возрастает патентная активность стран Тихоокеанского региона (Китай, Япония, Корея) в области работ, связанных с разработкой как полиимидных композиций, так и ВПКМ на их основе. Например, вклад Китая (включая Тайвань) возрос с 1 (1955–2000 гг.) до 15 % за период 2011–2023 гг. Аналогичная картина наблюдается и в Японии: за период 1955–2000 гг. количество патентов от общего числа составляло 8 %, а за период 2011–2023 гг. – уже 25 %.

Исследования в Китае проводятся в таких государственных организациях, как Институт химии Академии наук (Institute of Chemistry CAS), Пекинский научно-исследовательский институт авиационного машиностроения, Китайская корпорация аэрокосмических наук и технологий (CASC), Аэрокосмический научно-исследовательский институт материалов и технологий обработки и др. В Японии разработки в области полиимидных связующих и способов их переработки принадлежат компаниям Kawasaki Heavy Industries Ltd., Toho Rayon Co Ltd., Ube Industries Ltd., Japan Aerospace Exploration Agency JAXA, Toyo Seikan Group Holdings Ltd., Kaneka Corporation и др. [11].

На рис. 3 приведены данные по количеству патентов, поданных за последнее десятилетие по годам, связанных с полиимидными ВУП, технологией их переработки и способами использования. Видно, что США являются лидером по количеству полученных патентов с максимумом патентной активности, приходящимся на 2017–2020 гг.

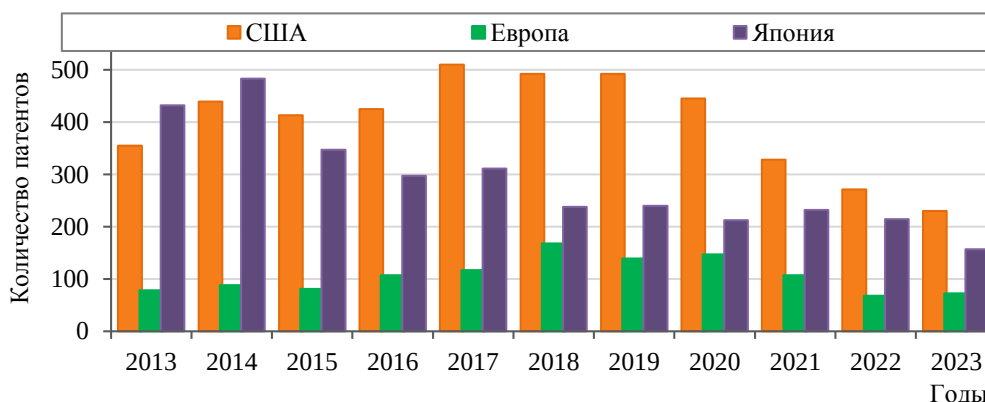


Рис. 3. Патентная публикационная активность по направлению полиимидных углепластиков в США, Европе, Японии (на основе базы данных Google Patents)

Приведенные данные свидетельствуют о том, что активность и исследования в области ВУП на основе полиимидных связующих за рубежом активно возрастают.

В России разработками в области полиимидных материалов активно занимаются с середины 1970-х гг. К их числу относятся полиимидные пресс-материалы марок ПИ-ПР-20 и ПИ-ПР-40, полиимидные связующие марок АПИ-1, 2, 3, серии на основе СП-97 (СП-97С, СП-97К, СП-97ВК), СП-76А, ПРИС, ИДА, выпускаемые в форме растворов или порошков, и ВПКМ на их основе [3, 12], а также связующее расплавного типа марки ВС-51 разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [13, 14], относящееся к термореактивным полиимидным связующим полимеризационного типа (polymerization of monomer reagents – PMR).

Зарубежные термореактивные полиимидные связующие и высокотемпературные углепластики на их основе

Полиимидные связующие PMR-типа (полимеризация мономерных реагентов) представляют собой имидообразующую смесь компонентов с реакционноспособными концевыми группами, при отверждении образующую полиимиды сетчатого строения [3, 12]. Применение для получения ВПКМ полиимидных связующих PMR-типа (в отличие от используемых ранее связующих поликонденсационного типа) позволило предотвратить образование высокой пористости при отверждении и получить термостойкий материал с высоким уровнем прочностных характеристик. Основная смола типа PMR марки PMR-15 (производитель NASA, США) считается отраслевым стандартом для авиационных двигателей, длительно эксплуатируемых при температурах до 260 °С. В настоящее время можно выделить следующих основных зарубежных производителей полиимидных связующих и ВУП на их основе [12, 15, 16]:

– NASA и Toray Industries Inc. (США–Япония) – связующие марок 900HT, AFR-PE-4, RT370 и препрег TC890;

– Cytec Solvay Group (США) – связующие марок AVIMID[®]R, AVIMID[®]RB и CYCOM[®]2237;

– Renegade Materials Corporation (США) – дочерняя компания Teijin Limited (Япония), которая производит препреги марок RM-1100 и RM-1066;

– Maverick Corporation (США) – дочерняя компания Renegade Materials Corporation, которая производит связующие марок MVK-10, MVK-14, MVK-16, MVK-14 Freeform[®] и J1[®];

– PROOF Research (США) – имеет подразделение Advanced Composite Division, которое производит связующие марок P2SI[®] NRPE и P2SI[®] 700ML, а также препреги марок P2SI[®] 900HT, P2SI[®] 635LM, P2SI[®] AFRPE[®] -4;

- Avic Composite Corporation Ltd. (Китай) – связующее марки HT-350RTM;
- Nexam Chemical AB (Швеция) – связующие марок Neximid[®]MHT-R или Neximid[®]R331;
- UBE Industries Ltd. (Япония) – связующие марок PETI-298, PETI-330, PETI-340M, PETI-365E и PETI-375.

Основное направление развития полиимидных ВПКМ – усовершенствование полиимидных связующих для увеличения рабочей температуры материалов на их основе, а также повышения термоокислительной стойкости и стабильности. Один из способов увеличения термостойкости – разработка композиций, в которых имидный олигомер получают путем закрытия концов полиимидной цепи блокирующим агентом, содержащим функциональную группу, способную к присоединению. Чаще всего в качестве блокирующих агентов используют 2-фенил-4,4'-диаминодифениловый эфир или 4-(2-фенилэтинил)фталевый ангидрид. Циклизованные олигоимиды с реакционноспособными фенилэтинильными концевыми группами (Phenyl Ethynyl Terminated Imide – PETI-полиимиды), образующие при отверждении полиимиды сетчатого строения, представляют собой имидопласт – продукт, прошедший первую стадию отверждения с активным выделением летучих продуктов. Такие имидные олигомеры называют терминально-модифицированными (ТМ). Материалы компаний Nexam Chemical AB и UBE Industries Ltd. относятся к отдельной категории циклизованных олигоимидов с реакционноспособными концевыми группами, при отверждении образующих полиимиды сетчатого строения [3, 17, 18].

Например, в патенте [19] приводится состав и способ синтеза имидного олигомера, позволяющий получать на его основе ВУП с температурой стеклования 372 °С и потерей массы 0,9–1,5 % после экспозиции в течение 1000 ч при температуре 300 °С в атмосфере с циркуляцией воздуха. В патенте [20] описан состав и способ получения полиимидной смолы, обладающей улучшенной термостойкостью: потеря массы после 25 ч выдержки при температуре 400 °С составляет 1,24–1,82 %. В китайском изобретении (Institute of Chemistry CAS) рассмотрен состав и способ получения полиимидной смолы, позволяющий изготовить ВУП с температурами стеклования 400–450 °С и деградации 540 °С [21].

Другой задачей можно считать разработку полиимидных связующих различных физических форм – растворы, расплавы, порошки, что позволяет расширить технологические возможности переработки и изготовления ВПКМ на их основе. Благодаря широкому ряду полиимидных композиций различного химического строения и физической формы, полиимидные ВУП можно перерабатывать по различным технологиям – как препреговым (автоклавно-прессовая), так и беспрепеговым (RTM, RI).

С расширением ассортимента компонентов для синтеза полиимидов и улучшением их свойств возрастают прочностные свойства и рабочая температура полиимидных связующих:

Марки полиимидных связующих	Рабочая температура, °С
Первое поколение	
PMR-15, LP-15, KH304, BMP-316	~(250–315)
Второе поколение	
PMR-II-50, AFR-700B, AC721, BMP350	~(315–370)
Третье поколение	
AFRPE-4, DMBZ-15, HT400, BMP420	~(370–426)
Четвертое поколение	
P2SI [®] 900HT, HT500	~500 (прогноз)

В табл. 3 приведены данные по полиимидным связующим, стойким до 400 °С, преимущественно относящимся к полиимидам третьего и четвертого поколений [7].

Таблица 3

Полиимидные связующие и рекомендуемые температуры эксплуатации ВПКМ на их основе [7, 12, 22–25]

Материал (фирма-производитель)	Температура стеклования отвержденной матрицы, °С		Рекомендованная рабочая температура, °С (dry/wet)
	T_{gdry}	T_{gwet}	
AVIMID®RB (Cytec Solvay)	340	277	316/277
CYCOM®2237 (Cytec Solvay)	338	265	288/260
MVK-10® (Maverick Corporation)	305	250	До 288
MVK-14® (Maverick Corporation)	318	247	288/232
PETI-330 (Ube Industries Ltd.)	330	–	300
PETI-365E (Ube Industries Ltd.)	365	–	316/288
RS-51 (Toray Advanced Composites)	366	–	316
TC890 (Toray Advanced Composites)	454	–	316/288
Neximid MHT-R (Nexam Chemical AB)	400	–	–
RM-1100 (Teijin Ltd.)	385–399	288–299	316/288
AC721 (China Manufacturer)	435	–	350/–
HT400 (AVIC Composite Corporation Ltd.)	455	–	–
BMP420 (BIAM)	466	–	–
P2SI® 635LM (Proof Research)	335	–	–
P2SI® 900HT (Proof Research)	489	–	–

Видно, что наибольшую температуру стеклования имеет связующее P2SI® 900HT, которое является органическо-неорганической гибридной смолой полиимида с температурой стеклования 489 °С и обладает наибольшей термоокислительной устойчивостью среди известных полиимидных смол, что обеспечивает возможность длительной эксплуатации при температуре 400 °С [7, 26].

В процессе эксплуатации материалов в конструкции они подвергаются воздействию различных внешних факторов, поэтому большое количество исследований направлено на оценку влияния данных факторов на свойства материалов. Оценка влияния внешних факторов проводится, как правило, на основании исследований изменений физических и механических характеристик, включая изменение массы, температуры стеклования, уровня упруго-прочностных свойств относительно исходных значений [27–29].

В табл. 4 представлены данные по механическим характеристикам наиболее распространенных полиимидных ВУП зарубежных производителей. В качестве армирующих наполнителей для них используются, как правило, углеродные волокна (УВ) типа Т300-3К и Т650-12К со стандартным модулем упругости 200–230 ГПа. Увеличению жесткости материалов при сохранении достаточно высоких прочностных характеристик может способствовать применение наполнителей на основе среднемодульных УВ с модулем упругости 275–320 ГПа [12].

В табл. 5 представлены данные по прочностным свойствам полиимидных ВУП при комнатной и повышенной (288 °С) температурах испытаний (для корректного сравнения все ВУП выбраны на основе углеродной ткани из волокна Т650-35).

Таблица 4

Механические характеристики (при температуре 20 °С) высокотемпературных углепластиков на основе полиимидных связующих зарубежных производителей [12, 26, 30]

Торговая марка/наполнитель (схема укладки)	Прочность при растяжении [0°], МПа	Модуль упругости при растяжении [0°], ГПа	Прочность при сжатии [0°], МПа	Прочность при межслой- ном сдвиге, МПа
AVIMID®R/T650-35 (12K), 8HS ([90°/0°] ₄₅)	868	60,2	815	—
AVIMID®RB/T650-35, 8HS ([90°/0°] ₄₅)	744	71,5	796	—
CYCOM®2237/ T650-35, 8HS	951	71,7	799	—
MVK-10®/T650 ([(-45°/45°)/(90°/0°)] ₂₅)	607	44	452	49
MVK-16®/T650-35 (12K), 8HS	876–910	67,6–71,7	621–689	—
MVK-14®/T650-35 (12K), 8HS	827	61,4	—	—
PETI-330/T650-8HS ([90°/0°] ₄₅)	834	43,6	—	46
RS-51 (AFRPE-4/T650)	1445	117	865	—
TC-890 (900HT/T650-35, 8HS)	765	70,3	644	—
Neximid MHT-R/T650-35, 8HS ([(-45°/45°)/(90°/0°)] ₂₅)	488	45	393	41
P2SI® 635LM/T650-35, 8HS	653	—	488	60
P2SI® 900HT/T650-35, 8HS	820	—	553	48

Таблица 5

Свойства полиимидных ВПКМ на основе углеродной ткани из волокна T650-35 при комнатной и повышенной температурах

Углепластик на связующем	Температура испытания, °С	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при сдвиге, МПа
PMR-15	20	—	758	61
	288	—	489	43
MVK-14	20	827	731	82
	288	841	379	62
CYCOM®2237	20	951	800	58
	288	834	607	48
P2SI® 635LM	20	653	488	60
	288	574	437	33
TC900	20	765	644	72
	288	815	456	78

Согласно приведенным в табл. 5 данным, сохранение механических характеристик ВУП при повышенных температурах испытаний составляет от 52 до 100 % в зависимости от вида испытаний. Наибольший процент сохранения прочности (88–100 %) при повышенной температуре наблюдается при испытании ВУП на растяжение. В гораздо большей степени различие полиимидных связующих разных производителей проявляется при температурных испытаниях на сжатие (сохранение прочности 52–90 %) и сдвиг (сохранение прочности 55–100 %).

В табл. 6 приведены данные термической устойчивости (сохранение прочности) однонаправленных ВУП на основе полиимидных связующих (AC721, HT400, BMR420, KN420) китайского производства, испытанных при более высоких (350–427 °С) температурах.

Видно, что при повышенной температуре испытаний сохранение прочности при растяжении ВУП составляет от 84 до 98 %, что в большей степени обусловлено характеристиками армирующего наполнителя, сохранение прочности при изгибе составляет 64 (AC721/CCF300) и 53 % (HT400/CCF800).

Таблица 6

Свойства полиимидных ВПКМ при температурах 350–427 °С [7]

Углепластик	Повышенная температура испытаний ($T_{\max}$), °С	Прочность при растяжении, МПа, при температуре, °С		Прочность при изгибе, МПа, при температуре, °С		Прочность при межслойном сдвиге, МПа, при температуре, °С	
		20	$T_{\max}$	20	$T_{\max}$	20	$T_{\max}$
AC721/CCF300	350	1697	1433	1913	1239	72	47
HT400/CCF800	400	2198	1971	2223	1187	116	42,3
BMP420/C	400	–	–	1451	854	–	–
KN420/MT300	420	–	–	1630	1060	–	–
P2SI® 900HT/T360	427	1340	1320	–	–	–	–

Направления исследований в области технологий переработки углепластиков на основе полиимидных связующих и совершенствования их свойств

Несмотря на то что термореактивные полиимиды известны давно и широко используются в качестве связующих для изготовления ВПКМ, проводятся работы по расширению их ассортимента и совершенствованию технологии переработки.

Особое место в обеспечении качества изделий из ВПКМ отводится технологии их изготовления. Для каждой технологии изготовления ВПКМ на основе полиимидных связующих (препреговая, беспрепреговая, прессовая, автоклавная, RTM, VaRTM и др.), выбираемой в зависимости от назначения, предполагаемых нагрузок, габаритных размеров деталей, разрабатываются параметры процесса отверждения, обеспечивающие формирование максимально монолитной, бездефектной и низкопористой структуры. Обеспечение максимального ресурса термореактивных полиимидных ВПКМ при повышенных температурах эксплуатации может быть реализовано только при выполнении заданных условий технологического процесса формообразования ВПКМ (температура, давление), обеспечивающих полное протекание термохимических превращений и формирование заданной структуры композита [3, 31]. Именно поэтому вторым направлением по значимости (после разработки новых полиимидных связующих) является исследование и развитие процессов отверждения и технологий изготовления ВПКМ на основе полиимидных композиций.

Наиболее досконально изучены и описаны процессы отверждения ВПКМ на основе полиимидных связующих PMR-типа, известных с конца 1980-х гг. При использовании связующего такого типа препрег изготавливают из полиимидного раствора в низкокипящих спиртах с последующей сушкой при температуре 80–90 °С, формование осуществляется в автоклаве.

По результатам проведенного сравнительного анализа [31] технологических параметров отверждения ВУП на основе термореактивных полиимидных связующих PMR-типа, несмотря на ряд различий, неизменными остаются: необходимость использования вакуума (для автоклавного формования); высокая конечная температура формования – от 310 до 370 °С; высокое давление – от 1 до 10 МПа, поддерживаемое до окончания процесса формования; длительность процесса формования с последующим постотверждением.

Несмотря на изученность процесса и общие принципы формования полиимидных ВУП на основе связующих PMR-типа, активно ведутся работы по оптимизации технологий их изготовления, начиная с улучшения качества препрегов. Наряду с полиимидными связующими типа PMR-15 в настоящее время используются модифицированные полиимидные композиции, которые могут иметь как иную физическую форму связующих, так и другую технологию изготовления препрега и ВУП на его основе.

Один из недостатков полиимидных препрегов – сравнительно небольшие сроки их хранения. Существенно увеличить срок хранения препрега можно либо за счет замены растворителей или их отсутствия (высококонцентрированные растворы или расплавы) [32], либо за счет использования имидных ТМ-олигомеров в порошкообразной форме (напыление с последующим плавлением). Изготовление ВПКМ на основе модифицированных имидных олигомеров может осуществляться как по препреговой технологии, так и по технологиям RTM (пропитка под давлением) или RI (инфузия). Изготовление препрега на основе ТМ-связующих осуществляется из раствора в высококипящих полярных растворителях (N-метил-2-пирролидон, N,N-диметилацетамид, циклогексанон и т. п.) с последующей сушкой при температуре 120–250 °С. В зависимости от температуры и продолжительности сушки можно получать влажный или полусухой имидный препрег, который частично содержит растворитель, а также сухой препрег, из которого растворитель полностью удален [17, 18]. Использование полиимидных препрегов различной степени сушки позволяет варьировать способы изготовления ВПКМ с учетом габаритных размеров изделия и имеющегося оборудования.

Порошкообразная форма имидных ТМ-олигомеров позволяет изготавливать семипрег (полупрег), который представляет собой наполнитель, объем которого пропитан не полностью, а имеет на своей внешней поверхности слой, богатый смолой. Семипрег получают нагреванием и плавлением при повышенной температуре после нанесения порошка (для этого можно использовать обогреваемый ламинатор, инфракрасный нагреватель, газовую или ультразвуковую горелку и т. п.), за счет чего имидный олигомер прикрепляется к армирующим волокнам, не пропитывая их. Это предотвращает потерю драпируемости, что позволяет формовать изделия сложной формы [33, 34].

Несмотря на то что ТМ и циклизованные имидные олигомеры не содержат канцерогенного 4,4'-метилendiанилина, изготовление ВПКМ по препреговой технологии на их основе нельзя назвать экологически безопасным, так как для приготовления растворов связующих используются полярные и высококипящие растворители, которые достаточно сложно удалить из препрегов, а при дальнейшем отверждении (особенно толстостенных изделий) они могут приводить к образованию пористости. Для решения этих проблем предлагаются альтернативные низкотоксичные препреги, которые содержат олигомер амидной кислоты (ААО или полиамидокислоты) и специальные модифицированные спиртовые растворители или смеси растворителей, состоящие из органических растворителей и спиртов с более низкой температурой кипения 65–135 °С (метанол, этанол, 1-пропанол и др.). Для получения препрегов, содержащих ААО, готовят 30–50%-ный раствор или суспензию в низкокипящих растворителях и пропитывают этим раствором наполнитель. Сушку препрега производят при температуре 60–120 °С с последующей имидизацией на препреге. Из имидизированного препрега формуют пластик при высоких давлении и температуре [35], что позволяет использовать доступное оборудование, например пресс.

Улучшить качество препрега (например, снизить количество летучих компонентов) можно благодаря использованию дополнительных технологических приемов при изготовлении препрега и оптимизации параметров пропитки. Например, в работе [36] описано устройство для пропитки слоистых заготовок на основе тканых наполнителей и полимерных связующих. Предлагаемое устройство особо ценно при работе с полиимидными связующими, так как позволяет вести пропитку и высококонцентрированными растворами, и высоковязкими расплавами с последующим вакуумным удалением остатков растворителя при температуре 80–90 °С, а также проводить имидизацию полиимидных связующих (вакуум 0,6–0,8 бар (0,1 МПа) и температура – до 185 °С) с удалением низкомолекулярных продуктов и получением препрега с сохранением его формы.

В работе [37] описано использование методов микроскопии (сканирующей электронной и атомно-силовой электронной) для оценки связи между составом полиимидной матрицы, параметрами пропитки и качеством пропитки УВ с целью улучшения ее качества. Использование препрегов на основе ТМ-олигомеров или олигомеров амидной кислоты, а также проведение имидизации на стадии изготовления препрега позволяет проводить отверждение не только в автоклаве, но и в прессе или ином оборудовании при создании высокого давления (от 1 до 10 МПа и более), температуре отверждения 320 °С, а в некоторых случаях – до 380 °С.

Стандартное автоклавное формование ВУП на полиимидных связующих РМР-типа также совершенствуется. Так, в патенте [38] предлагается улучшение свойств полиимидных ВПКМ за счет разработки цикла автоклавного отверждения, а в патенте [39] для получения низкопористых ВУП предлагаются система и способ удаления летучих компонентов из слоев препрегов при помощи продувки неконденсирующимися газами (азот, неон, аргон, метан, этан, этилен, пропан, водород, гелий).

В работе [40] представлены разработки точных, надежных и практичных методов определения реологических свойств полиимидного препрега, образования летучих компонентов и последующего их удаления из препрега во время изготовления композита. Представлен новый подход для измерения толщины препрега во время формования в вакуумном мешке. Показано, как взаимосвязаны перечисленные характеристики и то, как эту информацию можно использовать для выбора оптимальной температуры приложения давления для минимизации конечного содержания пустот.

Альтернативой препреговой технологии изготовления ВПКМ являются технологии RTM или RI, характеризующиеся повышенными экологической чистотой и производительностью, обеспечивающими выпуск качественной продукции. Эти методы позволяют исключить необходимость изготовления препрегов и их хранения. В том числе методом RTM также рекомендуется перерабатывать ВУП на основе циклизированных ТМ-полиимидов. Термореактивное полиимидное связующее Neximid® R331 (Nexam Chemical AB) предназначено для изготовления ВУП методом RTM. Связующее имеет температуру стеклования не менее 400 °С, а ВУП на его основе – не менее 370 °С [41]. Еще одним примером новейших разработок полиимидных связующих для эффективного изготовления ПКМ методом RTM может служить связующее марки P2SI® NRPE (PROOF Research), предназначенное для рабочих температур 288–315 °С и имеющее низкие значения вязкости при высоких температурах переработки [15]. Разработка полиимидных композиций для технологий RTM или RI направлена не только на увеличение термостойкости, но и на снижение температуры переработки и вязкости расплава, а также на увеличение времени сохранения минимальной вязкости при температуре расплава [16, 42, 43].

Одним из направлений исследований в области совершенствования ВПКМ на основе полиимидных связующих является модифицирование как полиимидных связующих, так и наполнителей – в частности, наполнителей из УВ. Помимо разработки новых полиимидных композиций, большой интерес представляет модификация серийно выпускаемых полиимидных связующих для их улучшения или придания им новых свойств.

В работах [44, 45] предлагается состав антиоксидантного полиимидного связующего и ВУП на его основе. Антиоксидантное полиимидное связующее содержит: 10–40 частей известной полиимидной смолы (например, имидизованные связующие РМР-15, РМР-I, РЕТI-5 и LARC-160), 50–100 частей полиимидной олигомерной смолы, 2–10 частей нанокерамического порошка (например, нанокарбиды бора и кремния, наноборид циркония, наноксид циркония с размером частиц 30–100 нм). После отверждения

пористость композиционного материала составила $\leq 0,5$ %, температура стеклования 486 °С, температура начала деструкции 596 °С. В патенте [46] для обеспечения износостойкости и прочности ВУП предлагается в полимерную композицию, например РЕТІ-330 (Ube Industries Ltd.), при пропитке вводить короткие волокна, что обеспечит 100 % заполняемость тканого объема наполнителя. В работе [47] предлагается модифицировать углеродными нанотрубками и УВ полиимидное связующее. Общая прочность композиционного материала повышается за счет прочности УВ и улучшения взаимодействия с полиимидной смолой, а полиимидная смола упрочняется за счет прочности и ударной вязкости углеродных нанотрубок.

Модифицирование поверхности УВ является одним из способов улучшения качества ВУП на основе полиимидных композиций, в частности – увеличение ударной прочности, трещиностойкости, износостойкости. В патенте [48] предлагается обрабатывать УВ полиаминовой кислотой перед пропиткой модифицированной смолой РМР-15 для увеличения ударной вязкости и прочности при изгибе, а также дополнительно подвергают ВУП радиационной сшивке (источник изотопного излучения кобальт-60, доза 8000 Гр). Для улучшения взаимодействия волокна с полиимидной матрицей можно проводить обработку поверхности УВ низкотемпературной плазмой в среде аргона. При этом наблюдается улучшение смачиваемости волокна, когезионной прочности и характеристик сдвига: прочность при сдвиге после плазменной обработки УВ увеличивается с 89,8 до 113,0 МПа (при 20 °С) и с 76,0 до 84,7 МПа (при 300 °С) [49]. Увеличить ударную вязкость полиимидного ВУП более чем в 2 раза позволяет обработка предварительно подготовленного УВ (отмытого от аппрета и окисленного) раствором силанового агента [50].

Обсуждение и заключения

Проведенный анализ научно-технической и патентной литературы показал, что в настоящее время полиимидные ВУП, благодаря высокой удельной прочности и работоспособности при высоких температурах, являются наиболее перспективными материалами для изготовления деталей, конструкций и изделий с температурой эксплуатации до 350 °С.

Можно выделить несколько основных направлений исследований в области ВУП на основе полиимидных связующих:

- расширение температурного диапазона и повышение эксплуатационных характеристик ВУП благодаря разработке новых полиимидных связующих и модифицированию как наполнителей (УВ), так и известных составов связующих;
- улучшение качества полуфабрикатов (препрегов) за счет замены растворителей или их отсутствия (расплавы), использования имидных олигомеров в порошкообразной форме, а также дополнительных технологических приемов при изготовлении препрега и оптимизации параметров пропитки;
- расширение технологических возможностей изготовления изделий из ВПКМ на основе полиимидных связующих за счет разработки композиций, способных перерабатываться по безавтоклавным и беспрепреговым технологиям (RTM, VaRTM и т. п.); проведения имидизации полиимидного связующего на стадии изготовления препрега; использования различных форм препрегов (влажных, сухих, полусухих, семипрегов).

Следует отметить, что внедрение новых полиимидных связующих и усовершенствование технологий их переработки приведут к повышению экологичности производства полиимидных ВУП за счет:

- замены токсичных опасных компонентов и растворителей в составе связующих на менее вредные и агрессивные;

- использования расплавной или порошкообразной формы полиимидных связующих, минимизирующих выброс растворителей в атмосферу при изготовлении препрега;
- разработки полиимидных связующих для изготовления ВПКМ по беспрепреговым технологиям (RTM, VaRTM и др.).

Работы (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-11-2023-058 от 31.08.2023).

Список источников

1. Каблов Е.Н., Антипов В.В. Роль материалов нового поколения в обеспечении технологического суверенитета Российской Федерации // Вестник Российской академии наук. 2023. Т. 93. № 10. С. 907–916.
2. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 31.08.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
3. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
4. Hergenrother P. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: an overview // High Performance Polymers. 2003. Vol. 15. P. 3–45.
5. Mangalgiri P.D. Polymer-matrix composites for high-temperature applications // Defense Science Journal. 2005. Vol. 55. P. 175–193.
6. High Temperature Composite Resin Market Size And Forecast. URL: <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/high-temperature-composite-resin-market/#:~:text=High%20Temperature%20Composite%20Resin%20Market,aerospace%2C%20transportation%2C%20and%20defense%20globally> (дата обращения: 09.12.2023).
7. Xinwei F., Jiafu W., Yiru R. Research on high-temperature resistant resin matrix composites of hypersonic aircraft structure // ICMTAE-2021. Journal of Physics: Conference Series. Ser. 2228012014. 2022. P. 1–6.
8. Global Polyimide Resins Market Study 2016–2032. URL: <https://www.marketresearch.com/Prismant-Consulting-Private-Limited-v4215/Global-Polyimide-Resins-Study-32057574/> (дата обращения: 10.12.2023).
9. Global Polyimide Plastic Market Insights, Forecast to 2028. URL: <https://www.marketresearch.com/QYResearch-Group-v3531/Global-Polyimide-Plastic-Insights-Forecast-32021561/> (дата обращения: 10.12.2023).
10. Global Polyimide Resin Matrix Composite Laminate SuPly, Demand and Key Producers, 2023–2029. URL: <https://www.marketresearch.com/GlobalInfoResearch-v4117/Global-Polyimide-Resin-Matrix-Composite-35273331/> (дата обращения: 10.12.2023).
11. Global polyimides market. URL: <https://marketlitmus.com/report-store/chemicals-and-materials/resins-and-polymers/global-polyimides-market/> (дата обращения: 17.11.2019).
12. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Ахмадиева К.Р. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
13. Жаринов М.А., Шимкин А.А., Ахмадиева К.Р., Зеленина И.В. Особенности и свойства расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа // Труды ВИАМ. 2018. № 12 (72). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.
14. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Khaskov M.A. High-Temperature Carbon Fiber Reinforced Plastics Based on a Thermoreactive Polyimide Binder // Inorganic Materials: Applied Research. 2021. Vol. 12. No. 6. P. 1581–1589.

15. PROOF Research Advanced composites division. URL: <https://www.proofresearch.com/advanced-composites-division/> (дата обращения: 17.11.2023).
16. AVIC Composit. URL: <https://www.avic.com/en> (дата обращения: 17.11.2023).
17. Hong W., Yuan L., Ma Y. et al. Resin Transfer Moldable Fluorinated Phenylethynyl-Terminated Imide Oligomers with High Tg: Structure–Melt Stability Relationship // *Polymers*. 2021. Vol. 13. No. 903. P. 1–9.
18. Zhang H.-Y., Yuan L.-L., Hong W.-J., Yang S.-Y. Improved Melt Processabilities of Thermo-setting Polyimide Matrix Resins for High Temperature Carbon Fiber Composite Applications // *Polymers*. 2022. Vol. 14. No. 965. P. 1–16.
19. Имидные олигомеры, лаки, отвержденные продукты из них, препреги и волокнистые композиты с их использованием: пат. JP 7418737B2; заявл. 24.12.19; опублик. 22.01.24.
20. Method for manufacturing a wholly aromatic polyimide resin having improved heat resistance and elongation properties in a high temperature range: пат. EP 2520606B1; appl. 30.12.09; publ. 09.09.15.
21. Gao S.Z., Huang Z.Q., Wang X.L. et al. Research on Properties of 450 °C Resistant Polyimide Composites // *Journal of Physics: Conference Series (ISALT 2022)*. 2023. Vol. 2460. No. 012091. P. 1–8.
22. Ghose S., Cano R.J., Watson K.A. et al. High temperature VARTM of phenylethynyl terminated imides. URL: <https://www.iccm-cen-tral.org/Proceedings/ICCM17proceedings/Themes/Industry/AEROSPACE%20APPLICATIONS/A2.8%20Ghose.pdf> (дата обращения: 04.12.2023).
23. Fernberg P., Gong G., Mannberg P., Tsampas S. Development of novel high Tg polyimide-based composites. Part I: RTM processing properties // *Journal of Composite Materials*. 2018. Vol. 2. No. 2. P. 253–260.
24. Bain S., Ozawa S., Jim M., Criss Jr. Development of a Cure/Postcure Cycle for PETI-330 Laminates Fabricated by Resin Transfer Molding // *High Performance Polymers*. 2006. URL: https://www.academia.edu/5559484/Development_of_a_Cure_Postcure_Cycle_for_PETI-330_Laminates_Fabricated_by_Resin_Transfer_Molding (дата обращения: 04.12.2021).
25. Varna J., Zrida H. Analysis of Microdamage in Thermally Aged CF/Polyimide Laminates // *Mechanics of Composite Materials*. 2017. Vol. 53. No. 1. P. 45–58.
26. Proof research ACD. Data sheet product: P2SI® 900HT. URL: https://proofresearch.com/wp-content/uploads/2020/11/PROOF-CD_data_sheet_900HT_update_10-16-15v2-correct.pdf (дата обращения: 31.08.2023).
27. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 31.08.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
28. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
29. Абрамова М.Г., Луценко А.Н., Варченко Е.А. Об особенностях подтверждения соответствия климатической стойкости материалов авиационного назначения на всех этапах жизненного цикла (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.
30. Proof research ACD. Data sheet product: P2 SI® 635LM. URL: https://proofresearch.com/wp-content/uploads/2020/11/PROOF-ACD_data_sheet_635LM_RESIN-Correct.pdf (дата обращения: 31.08.2023).
31. Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Ахмадиева К.Р. Технологические особенности получения высокотемпературных полиимидных углепластиков. Зарубежный опыт (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 6 (112). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
32. Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Бойчук А.С. Определение гарантийного срока хранения препрега высокотемпературного полиимидного углепластика // *Труды ВИАМ*. 2023. № 10 (128). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.08.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-64-81.

33. Semipreg, prepreg, resin composite material, and production methods thereof: pat. US 11492446B2; No. 16/498,227; appl. 22.03.2018; publ. 08.11.2022.
34. Uncured laminate, reinforcing fiber composite material, method for producing uncured laminate, and method for producing reinforcing fiber composite material: pat. US 2021/0221113A1; appl. 02.04.2021; publ. 22.07.2021.
35. A novel amide acid oligomer process for molding polyimide composites: pat. WO 2020072639A1; appl. 02.10.19; publ. 09.04.20.
36. Способ пропитки слоистых заготовок на основе тканых наполнителей и эпоксидных, кремнийорганических и полиимидных связующих и устройство для осуществления этого способа: пат. 2743422C1 Рос. Федерация заявл. 27.03.2020; опубл. 18.02.2021.
37. Aleksandrova D., Komarova M., Egorov A. Topology and structure analysis of carbon fiber-reinforced polyimide composites // International Scientific and Practical Conference «Environmental Risks and Safety in Mechanical Engineering» (ERSME-2023). 2023. Vol. 376. No. 01023. P. 1–8.
38. Autoclave cure cycle design process and curing method: pat. WO2010087918A1; appl. 21.12.2009; publ. 05.08.2010.
39. Improved processing of polymer matrix composites: pat. EP 2337672B1; appl. 22.10.2008; publ. 28.02.2018.
40. Magato J., Klosterman D. Development of a methodology for characterizing reaction kinetics, rheology, and in situ compaction of polyimide prepreps during cure // Journal of composite materials. 2019. No. 8. P. 1–9.
41. Products Nexam Chemical AB. URL: <http://www.nexamchemical.com/products/> (дата обращения: 17.11.2023).
42. Low-viscosity high-temperature-resistant thermosetting polyimide resin and preparation method and application thereof: pat. CN 112961347B; appl. 20.02.2021; publ. 12.04.2022.
43. Композиция полиимидной смолы и способ ее изготовления: пат. JP2016216720A; заявл. 22.12.16; опубл. 18.11.20.
44. Antioxidant polyimide prepreg and preparation method thereof: pat. CN 111154260B; appl. 19.01.20; publ. 23.09.22.
45. Yang S.Y. Advance polyimide materials: synthesis, characterization, and applications. Elsevier, 2018. 498 p.
46. Fiber-reinforced laminated body and method for manufacturing same: pat. EP 3718765A1; appl. 28.11.17; publ. 06.06.19.
47. Liu Y., Li J., Chen X. Interlaminar properties of carbon nanotubes modified carbon fiber fabric reinforced polyimide composites // Journal of Composite Materials. 2023. Vol. 57. No. 7. P. 1277–1288.
48. Method for preparing carbon fiber-polyimide composite material: pat. CN 104629365A; appl. 17.02.15; publ. 01.02.17.
49. Композиционный материал с матрицей полиимидной смолы, армированный углеродным волокном, со сверхпрочными характеристиками межфазного взаимодействия при высокой температуре 300 °C и метод его изготовления: пат. CN 116694075A; заявл. 29.06.23; опубл. 05.09.23.
50. Способ получения полиимидного композиционного материала, армированного модифицированным углеродным волокном: пат. CN 116278224A; заявл. 24.03.23; опубл. 23.06.23.

References

1. Kablov E.N., Antipov V.V. The Role of New Generation Materials in Ensuring the Technological Sovereignty of the Russian Federation. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2023, vol. 93, no. 10, pp. 907–916.
2. Startsev V.O., Antipov V.V., Slavin A.V., Gorbovets M.A. Modern domestic polymer composite materials for aviation industry (review). *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 31, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.

3. Mikhailin Yu.A. *Heat-resistant polymers and polymeric materials*. St. Petersburg: Profession, 2006, 624 p.
4. Hergenrother P. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: an overview. *High Performance Polymers*, 2003, vol. 15, pp. 3–45.
5. Mangalgi P.D. Polymer-matrix composites for high-temperature applications. *Defense Science Journal*, 2005, vol. 55, pp. 175–193.
6. *High Temperature Composite Resin Market Size and Forecast*. Available at: <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/high-temperature-composite-resin-market/#:~:text=High%20Temperature%20Composite%20Resin%20Market,aerospace%2C%20transportation%2C%20and%20defense%20globally> (accessed: December 09, 2023).
7. Xinwei F., Jiafu W., Yiru R. Research on high-temperature resistant resin matrix composites of hypersonic aircraft structure. *ICMTAE-2021. Journal of Physics: Conference Series*. Ser. 2228012014, 2022, pp. 1–6.
8. *Global Polyimide Resins Market Study 2016–2032*. Available at: <https://www.marketresearch.com/Prismant-Consulting-Private-Limited-v4215/Global-Polyimide-Resins-Study-32057574/> (accessed: December 10, 2023).
9. *Global Polyimide Plastic Market Insights, Forecast to 2028*. Available at: <https://www.marketresearch.com/QYResearch-Group-v3531/Global-Polyimide-Plastic-Insights-Forecast-32021561/> (accessed: December 10, 2023).
10. *Global Polyimide Resin Matrix Composite Laminate SuPly, Demand and Key Producers, 2023–2029*. Available at: <https://www.marketresearch.com/GlobalInfoResearch-v4117/Global-Polyimide-Resin-Matrix-Composite-35273331/> (accessed: December 10, 2023).
11. *Global polyimides market*. Available at: <https://marketlitmus.com/report-store/chemicals-and-materials/resins-and-polymers/global-polyimides-market/> (accessed: November 17, 2019).
12. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Akhmadieva K.R. World market of high temperature polyimide carbon plastic (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 31, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
13. Zharinov M.A., Shimkin A.A., Akhmadieva K.R., Zelenina I.V. Features and properties of solvent-free PMR-type polyimide resin. *Trudy VIAM*, 2018, no. 12 (72), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 31, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.
14. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Khaskov M.A. High-Temperature Carbon Fiber Reinforced Plastics Based on a Thermoreactive Polyimide Binder. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2021, vol. 12, no. 6, pp. 1581–1589.
15. *PROOF Research Advanced composites division*. Available at: <https://www.proofresearch.com/advanced-composites-division/> (accessed: November 17, 2023).
16. *AVIC Composit*. Available at: <https://www.avic.com/en> (accessed: November 17, 2023).
17. Hong W., Yuan L., Ma Y. et al. Resin Transfer Moldable Fluorinated Phenylethynyl-Terminated Imide Oligomers with High Tg: Structure–Melt Stability Relationship. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 903, pp. 1–9.
18. Zhang H.-Y., Yuan L.-L., Hong W.-J., Yang S.-Y. Improved Melt Processabilities of Thermosetting Polyimide Matrix Resins for High Temperature Carbon Fiber Composite Applications. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 965, pp. 1–16.
19. *Imide oligomers, varnishes, otverzhdenny products from them, prepregs and fibrous composites with their use*: pat. JP 7418737B2; appl. 24.12.19; publ. 22.01.24.
20. *Method for manufacturing a wholly aromatic polyimide resin having improved heat resistance and elongation properties in a high temperature range*: pat. EP 2520606B1; appl. 30.12.09; publ. 09.09.15.
21. Gao S.Z., Huang Z.Q., Wang X.L. et al. Research on Properties of 450 °C Resistant Polyimide Composites. *Journal of Physics: Conference Series (ISALT 2022)*, 2023, vol. 2460, no. 012091, pp. 1–8.

22. Ghose S., Cano R.J., Watson K.A. et al. *High temperature VARTM of phenylethynyl terminated imides*. Available at: <https://www.iccm-cen-tral.org/Proceedings/ ICCM17proceedings/Themes/ Industry/AEROSPACE%20APPLICATIONS/A2.8%20Ghose.pdf> (accessed: December 04, 2023).
23. Fernberg P., Gong G., Mannberg P., Tsampas S. Development of novel high Tg polyimide-based composites. Part I: RTM processing properties. *Journal of Composite Materials*, 2018, vol. 2, no. 2, pp. 253–260.
24. Bain S., Ozawa S., Jim M., Criss Jr. Development of a Cure/Postcure Cycle for PETI-330 Laminates Fabricated by Resin Transfer Molding. *High Performance Polymers*, 2006. Available at: https://www.academia.edu/5559484/Development_of_a_Cure_Postcure_Cycle_for_PETI-330_Laminates_Fabricated_by_Resin_Transfer_Molding (accessed: December 04, 2021).
25. Varna J., Zrida H. Analysis of Microdamage in Thermally Aged CF/Polyimide Laminates. *Mechanics of Composite Materials*, 2017, vol. 53, no. 1, pp. 45–58.
26. Proof research ACD. Data sheet product: P2SI® 900HT. Available at: https://proofresearch.com/wp-content/uploads/2020/11/PROOF-CD_data_sheet_900HT_update_10-16-15v2-correct.pdf (accessed: August 31, 2023).
27. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 31, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
28. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
29. Abramova M.G., Lutsenko A.N., Varchenko E.A. Concerning the aspects of validation of climate resistance of airborne materials at all life cycle stages (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.
30. Proof research ACD. Data sheet product: P2 SI® 635LM. Available at: https://proofresearch.com/wp-content/uploads/2020/11/PROOF-ACD_data_sheet_635LM_RESIN-Correct.pdf (accessed: August 31, 2023).
31. Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Ahmadiyeva K.R. Technological features of obtaining high temperature polyimide carbons. Foreign experience (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 31, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
32. Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Boychuk A.S. Determination of the guaranteed shelf life of high-temperature polyimide carbon fiber reinforced plastic prepreg. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 31, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-64-81.
33. *Semipreg, prepreg, resine composite material, and production methods thereof*: pat. US 11492446B2; appl. 22.03.2018; publ. 08.11.2022.
34. *Uncured laminate, reinforcing fiber composite material, method for producing uncured laminate, and method for producing reinforcing fiber composite material*: pat. US 2021/0221113A1; appl. 02.04.2021; publ. 22.07.2021.
35. *A novel amide acid oligomer process for molding polyimide composites*: pat. WO 2020072639A1; appl. 02.10.19; publ. 09.04.20.
36. *Method for impregnating layered blanks based on woven fillers and epoxy, organosilicon and polyimide binders and a device for implementing this method*: pat. 2743422C1 Rus. Federation; appl. 27.03.20; publ. 18.02.21.
37. Aleksandrova D., Komarova M., Egorov A. Topology and structure analysis of carbon fiber-reinforced polyimide composites. *International Scientific and Practical Conference «Environmental Risks and Safety in Mechanical Engineering» (ERSME-2023)*, 2023, vol. 376, no. 01023, pp. 1–8.

38. *Autoclave cure cycle design process and curing method*: pat. WO2010087918A1; appl. 21.12.09; publ. 05.08.10.
39. *Improved processing of polymer matrix composites*: pat. EP 2337672B1; appl. 22.10.08; publ. 28.02.18.
40. Magato J., Klosterman D. Development of a methodology for characterizing reaction kinetics, rheology, and in situ compaction of polyimide prepregs during cure. *Journal of composite materials*, 2019, no. 8, pp. 1–9.
41. *Products Nexam Chemical AB*. Available at: <http://www.nexamchemical.com/products/> (accessed: November 17, 2023).
42. *Low-viscosity high-temperature-resistant thermosetting polyimide resin and preparation method and application thereof*: pat. CN 112961347B; appl. 20.02.21; publ. 12.04.22.
43. *Polyimide resin composition and method for producing the same*: pat. JP2016216720A; appl. 22.12.16; publ. 18.11.20.
44. *Antioxidant polyimide prepreg and preparation method thereof*: pat. CN 111154260B; appl. 19.01.20; publ. 23.09.22.
45. Yang S.Y. *Advance polyimide materials: synthesis, characterization, and applications*. Elsevier, 2018, 498 p.
46. *Fiber-reinforced laminated body and method for manufacturing same*: pat. EP 3718765A1; appl. 28.11.17; publ. 06.06.19.
47. Liu Y., Li J., Chen X. Interlaminar properties of carbon nanotubes modified carbon fiber fabric reinforced polyimide composites. *Journal of Composite Materials*, 2023, vol. 57, no. 7, pp. 1277–1288.
48. *Method for preparing carbon fiber-polyimide composite material*: pat. CN 104629365A; appl. 17.02.15; publ. 01.02.17.
49. *Composite material with a polyimide resin matrix, reinforced with carbon fiber, with super-strong characteristics of interfacial interaction at a high temperature of 300 °C and a method for producing it*: pat. CN 116694075A; appl. 29.06.23; publ. 05.09.23.
50. *Method for producing a polyimide composite material reinforced with modified carbon fiber*: pat. CN 116278224A; appl. 24.03.23; publ. 23.06.23.

Информация об авторах

Валуева Мария Игоревна, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Зеленина Ирина Викторовна, ведущий инженер-технолог, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Начаркина Анастасия Витальевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Сидорина Александра Игоревна, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Славин Андрей Вячеславович, начальник научно-исследовательского отделения, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Mariya I. Valueva, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Irina V. Zelenina, Leading Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anastasia V. Nacharkina, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexandra I. Sidorina, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey V. Slavin, Head of Scientific-Research Bureau, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 28.08.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 02.09.2024.
The article was submitted 28.08.2024; approved and accepted for publication after reviewing 02.09.2024.

Научная статья

УДК 620.179

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-89-99

ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОБЪЕКТА КОНТРОЛЯ ВИХРЕТОКОВЫМ МЕТОДОМ

В.С. Шитиков¹, С.С. Пичугин¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрена возможность оценки распределения электрических свойств по глубине объекта с помощью вихретокового метода неразрушающего контроля. Проведено экспериментальное опробование оценки напряженно-деформированного состояния пластины из титанового сплава при изгибе с помощью получения сигнала преобразователя в широком диапазоне частот. Анализ экспериментальных данных осуществляли с применением аналитического расчета сигнала преобразователя. В результате проведенных исследований установлено наличие связи между механическими напряжениями и электрической проводимостью, показана возможность эффективного контроля уровня напряжений вихретоковым методом.

Ключевые слова: вихретоковый контроль, напряженно-деформированное состояние, удельная электрическая проводимость, варьирование частоты, растягивающие напряжения, сжимающие напряжения

Для цитирования: Шитиков В.С., Пичугин С.С. Оценка распределения электрических свойств при упругой деформации объекта контроля вихретоковым методом // Труды ВИАМ. 2024. № 11 (141). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-89-99.

Scientific article

ESTIMATION OF ELECTRICAL PROPERTIES DISTRIBUTION UNDER ELASTIC DEFORMATION OF THE CONTROL OBJECT BY EDDY CURRENT METHOD

V.S. Shitikov¹, S.S. Pichugin¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The article deals with the possibility of estimating the distribution of electrical properties along the depth of the object using eddy current method of nondestructive testing. Experimental testing of stress-strain state estimation of titanium alloy plate at bending by means of transducer signal acquisition in a wide range of frequencies is carried out. The experimental data was analyzed using analytical calculation of the transducer signal. As a result of the studies, the relationship between mechanical stresses and electrical conductivity was established, and the possibility of effective control of the stress level by eddy current method was shown.

Keywords: eddy current inspection, stress-strain state, specific electrical conductivity, frequency variation, tensile stresses, compressive stresses

For citation: Shitikov V.S., Pichugin S.S. Estimation of electrical properties distribution under elastic deformation of the control object by eddy current method. *Trudy VIAM*, 2024, no. 11 (141), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-89-99.

Введение

Повышение требований к надежности ответственных деталей авиационной техники, внедрение новых материалов и технологий при их производстве приводят к необходимости совершенствования как методов контроля готовых деталей на наличие дефектов, так и контроля различных физико-механических свойств полуфабрикатов [1–3]. Одной из таких задач является анализ напряженно-деформированного состояния на различных этапах производства [4–6].

Одним из наиболее распространенных методов неразрушающего контроля свойств является вихретоковый [7], который заключается в создании в объекте контроля поля вихревых токов и анализе напряжения, наводимого этим полем в обмотках преобразователя. Метод позволяет эффективно оценивать электрическую проводимость немагнитных материалов, которая связана со многими механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками.

В статье [8] показана возможность интегральной оценки напряженно-деформированного состояния вихретоковым методом контроля. Приведены результаты сравнения измерений с тензометрическим методом. Видно, что применение метода позволяет охарактеризовать лишь деформацию поверхностных слоев. При этом отсутствие информации о распределении свойств по глубине не позволит на практике отличить изменение электрических свойств, обусловленное напряженно-деформированным состоянием, от случайного изменения проводимости в пределах детали или полуфабриката, а также отстроиться от таких мешающих факторов, как, например, изменение толщины плакирующего слоя. В данной статье будет опробован метод, основанный на анализе сигнала вихретокового преобразователя в частотной области. Поскольку с изменением частоты магнитного поля меняется его глубина проникновения, то варьируя частоту можно получить информацию о различных слоях объекта контроля.

Материалы и методы

Вихретоковый метод оценки напряженно-деформированного состояния

Рассмотрим более подробно принцип оценки механических напряжений вихретоковым методом по удельной электрической проводимости. Проводимость металла связана с длиной свободного пробега электрона, которая определяется рассеянием, вызванным нарушением периодичности кристаллической решетки материала [9]. В свою очередь нарушения периодичности кристаллической решетки связаны с напряженно-деформированным состоянием.

Экспериментальное опробование, результаты которого приведены в статье [8], проводилось на образце в виде диска из титанового сплава ВТ6 толщиной 6 мм, нагрузка на котором регулировалась с помощью разработанной специализированной оснастки. При сравнении тензометрических испытаний с сигналом вихретокового преобразователя подтверждена возможность оценки напряженно-деформированного состояния вихретоковым методом, при этом напряжения в проведенных испытаниях не выходили из упругой области. Изменение проводимости при максимальной нагрузке не превышало 1 % от удельной проводимости образца.

В описанном эксперименте проводимость при нагружении изменялась в одну сторону – это изменение соответствует изменению проводимости в поверхностных слоях, которые растягиваются при нагрузке. Более глубокие относительно преобразователя слои испытывают при этом сжатие, но изменение их проводимости экранировано внешними слоями металла. Чем выше частота тока возбуждения, тем больше чувствительность к электрическим свойствам поверхностных слоев. Снижение же частоты приводит к выравниванию чувствительности.

Глубина проникновения вихревых токов может быть оценена по формуле

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi \cdot f \cdot \mu_a \cdot \sigma}}, \quad (1)$$

где δ – глубина проникновения, м; σ – удельная электрическая проводимость, См/м; μ_a – абсолютная магнитная проницаемость материала, Гн/м; f – частота тока возбуждения, Гц.

Таким образом, каждой частоте тока возбуждения соответствует интегральная оценка изменения проводимости, складывающаяся из изменений проводимости отдельных слоев, при этом чувствительность к изменению проводимости экспоненциально убывает с глубиной в соответствии с формулой (1).

Для анализа возможности послойной оценки изменения проводимости вихретоковым методом необходимо получить математическую зависимость вносимого напряжения от изменения проводимости многослойного объекта контроля. Экспериментально эффективность контроля проводимости отдельных слоев может быть подтверждена оценкой распределения напряжений при изгибе пластины в упругой области, что приведет к растягивающим механическим напряжениям, с одной стороны, и к сжимающим – с другой.

Расчет вносимого напряжения вихретокового преобразователя

На рис. 1 представлена схема вихретокового преобразователя, одна катушка которого возбуждающая – для создания электромагнитного поля, другая измерительная – для измерения наводимой электродвижущей силы (ЭДС).

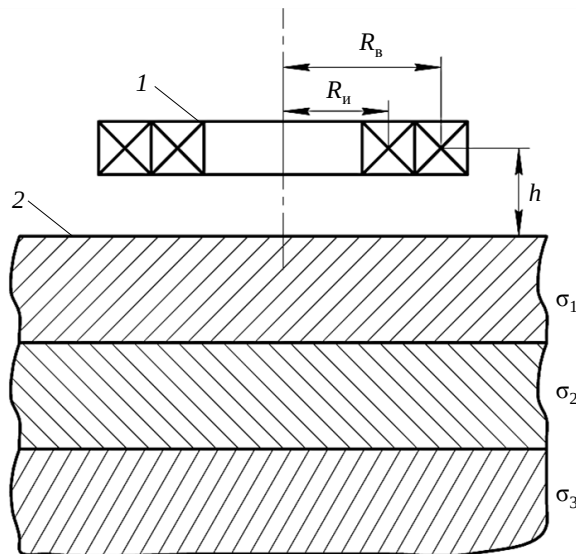


Рис. 1. Схема вихретокового преобразователя, размещенного над трехслойным объектом контроля

На рис. 1 изображена схема вихретокового преобразователя, размещенного над трехслойным объектом контроля (под слоем подразумевается часть объекта контроля определенной толщины), где 1 – вихретоковый преобразователь; 2 – объект контроля; $R_{и}$ – радиус измерительной катушки; $R_{в}$ – радиус возбуждающей катушки; h – зазор между преобразователем и поверхностью объекта контроля; σ_1 , σ_2 , σ_3 – соответственно удельные электропроводности первого и второго слоев, а также основания (бесконечного полупространства).

Согласно работе [10], для конфигурации преобразователя, представленного на рис. 1, вносимая ЭДС может быть определена по формуле

$$\dot{E}_{BH} = \omega \cdot \dot{I} \cdot W_B \cdot W_H \cdot \mu_0 \cdot R \cdot j \cdot \pi \cdot \int_0^\infty \frac{x(q_B \cdot A + q_C \cdot B \cdot \text{th}(q_B T_B) - q_B(q_B \cdot A \cdot \text{th}(q_B T_B) + q_C \cdot B))}{x(q_B \cdot A + q_C \cdot B \cdot \text{th}(q_B T_B) + q_B(q_B \cdot A \cdot \text{th}(q_B T_B) + q_C \cdot B))} G dx, \quad (2)$$

для которой введены следующие обозначения:

$$R = \sqrt{R_B \cdot R_H}; \quad (3)$$

$$A = q_C + q_H \cdot \text{th}(q_C T_C); \quad (4)$$

$$B = q_H + q_C \cdot \text{th}(q_C T_C); \quad (5)$$

$$G = J_1\left(\frac{R_B}{R} \cdot x\right) \cdot J_1\left(\frac{R_H}{R} \cdot x\right) e^{-Hx}; \quad (6)$$

$$q_{B,C,H} = \sqrt{x^2 + j \cdot \beta_{B,C,H}^2}, \quad (7)$$

где $\beta_{B,C,H}$ – обобщенные параметры, характеризующие удельную электрическую проводимость верхнего, среднего и нижнего слоев

$$\beta_{B,C,H} = R \sqrt{\omega \cdot \mu_0 \cdot \sigma_{B,C,H}}; \quad (8)$$

$T_{B,C}$ – обобщенные параметры, характеризующие толщину верхнего и среднего слоев:

$$T_{B,C} = \frac{t_{B,C}}{R}; \quad (9)$$

$$H = \frac{h_B + h_H}{R} = \frac{2h}{R}, \quad (10)$$

где H – обобщенный параметр, характеризующий величину зазора; W_B – число витков возбуждающей обмотки, ед.; W_H – число витков измерительной обмотки, ед.; R_H – радиус измерительной катушки, м; R_B – радиус возбуждающей катушки, м; $J_1\left(\frac{R_B}{R} \cdot x\right)$, $J_1\left(\frac{R_H}{R} \cdot x\right)$ – функции Бесселя первого рода первого порядка; ω – круговая частота тока $\dot{I}$ в возбуждающей обмотке датчика, рад · с⁻¹; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная.

Расчет по формуле (2) позволяет без применения ресурсоемких конечно-элементных моделей оценить зависимость напряжения вихретокового преобразователя от частоты питающего тока и проводимости неоднородного объекта контроля. Для сопоставления расчетных значений с экспериментальными необходимо учесть влияние усилительного тракта дефектоскопа. Для этого необходимо провести калибровку на образцах, проводимость которых известна, а электрические свойства однородны.

Калибровка вихретокового преобразователя

Образцы для калибровки необходимо выбирать исходя из значения проводимости образца, который планируется нагружать для оценки напряжений. Испытания проводили на образце в виде пластины толщиной 3 мм, удельная электрическая проводимость которой, равная 0,55 МСм/м, оценена вихретоковым методом. Для калибровки выбраны образцы со значениями проводимости: 0,63; 0,73; 0,81 и 1,26 МСм/м. Толщина образцов составляла 6 мм.

Как показано в статье [8], упругие напряжения приводят к очень незначительным изменениям проводимости – не более 1–2 % во всем возможном диапазоне нагрузок, который определяется упругой областью. Для повышения соотношения сигнал/шум и выделения полезной части, испытания проводили с применением двух преобразователей, обмотки которых соединены таким образом, что выходной сигнал определяется разностью электрических свойств в местах установки.

При калибровке один из преобразователей находился на образце с проводимостью 0,63 МСм/м, второй – помещался поочередно на другие образцы с проводимостями: 0,73; 0,81 и 1,26 МСм/м соответственно. Параметры используемых преобразователей: $R_{и} = 2,3$ мм, $R_{в} = 2,7$ мм, зазор преобразователя h составляет 2,5 мм.

Основным мешающим фактором при проведении данных испытаний является изменение зазора. Так, при нагружении образца искривление поверхности приводит к увеличению зазора между преобразователем и поверхностью образца до 25 мкм (по краям преобразователя). Расчеты показывают, что подобные сигналы от изменения зазора могут в разы превышать полезный сигнал от изменения распределения механических напряжений.

Отстройку от влияния зазора осуществляли амплитудно-фазовым методом. Таким образом, информативным параметром будет являться проекция вектора приращения напряжения с измерительной обмотки преобразователя [11, 12].

Для анализа возможности получения распределения проводимости по глубине образца изменяли частоту тока возбуждения преобразователя в диапазоне от 100 Гц до 100 кГц. Калибровка заключалась в нормировании расчетных значений проекции вносимого напряжения частным от деления экспериментально полученного значения на образце с проводимостью 0,73 МСм/м на частоте 60 кГц на соответствующее ему расчетное значение. Полученные экспериментальные и расчетные данные приведены на рис. 2.

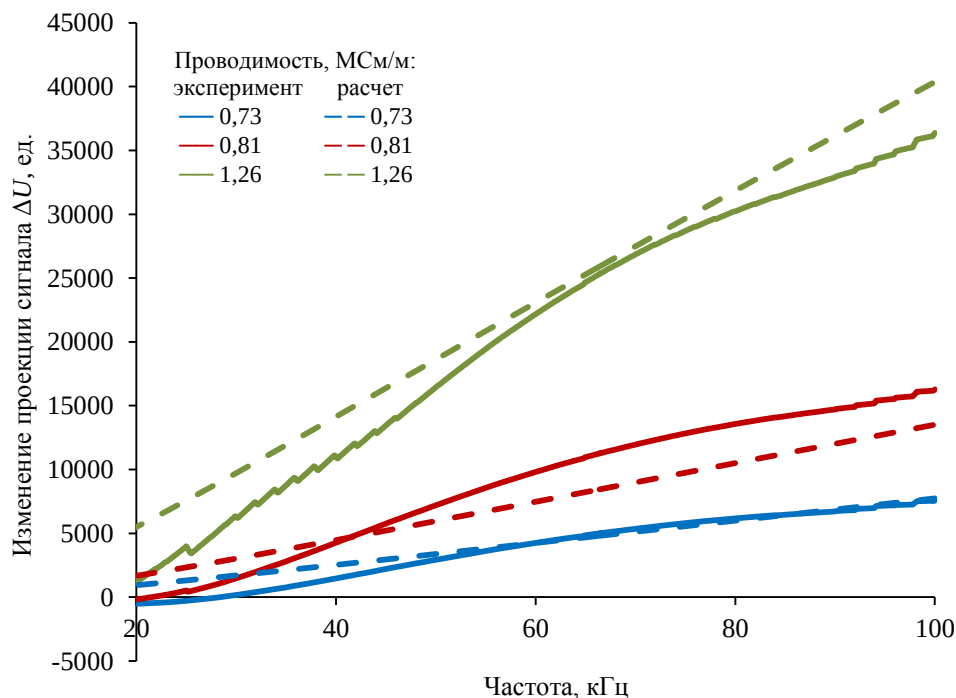


Рис. 2. Зависимости вносимого напряжения от частоты, соответствующие различным значениям проводимости, полученные экспериментальным и расчетным путем

Видно, что приращение проекции, полученное расчетным путем, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Расхождение в области низких частот объясняется ухудшением частотных характеристик преобразователя в этой области. Избыточная кривизна экспериментальных кривых вызвана тем, что отстройку от зазора проводили относительно годографа зазора на образце с проводимостью 0,55 МСм/м, который планируется нагружать.

Распределение механических напряжений

Для опробования оценки распределения механических напряжений в образце вихретоковым методом выбрана пластина из титанового листа из сплава марки ВТ6 с размерами 105×30×3 мм. Нагружение пластины осуществляли посредством четырехточечного изгиба в оснастке в виде скобы. Схема нагружения представлена на рис. 3: с одной стороны образца – растягивающие положительные напряжения, с другой – сжимающие отрицательные [13]. Вихретоковый преобразователь расположен со стороны растягивающих напряжений.

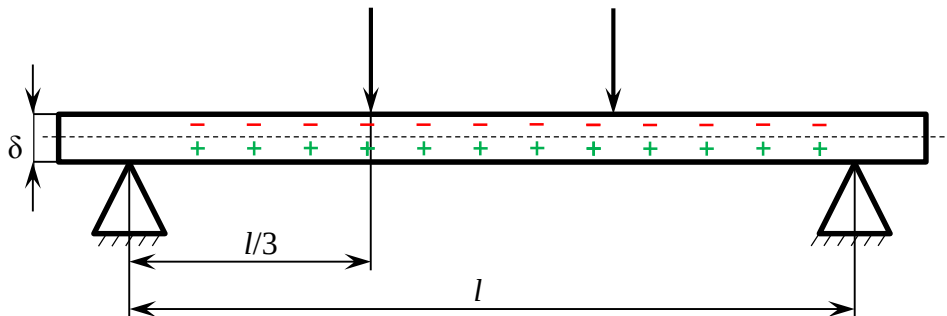


Рис. 3. Четырехточечная схема изгиба образца с растягивающими (+) и сжимающими (–) напряжениями

Напряжения в образце рассчитывали по стреле прогиба. В соответствии с ГОСТ 9.019–74 [14], стрела прогиба образца при четырехточечном изгибе связана с напряжениями следующей формулой:

$$f_1 = \frac{5,75 \cdot \sigma \cdot l^2}{27 \cdot E \cdot \delta}, \quad (11)$$

где σ – напряжение, Па; E – модуль упругости, Па; l – расстояние между опорами в скобе, мм; δ – толщина пластины, мм; f_1 – стрела прогиба, мм.

Расстояние между опорами в оснастке (скобе) составляет 90 мм, модуль упругости титанового листа сплава ВТ6 $E = 115$ ГПа, толщина пластины 3 мм (измерена с точностью 0,01 мм). Подставив данные значения в формулу (11), при стреле прогиба 2 мм получим значение напряжений 400 МПа.

Исходя из данных справочника [15], можно построить теоретическое распределение напряжений по глубине – зависимость напряжения от глубины имеет линейный характер, симметрична относительно центра пластины, при этом действуют как положительные растягивающие, так и отрицательные сжимающие напряжения ($\sigma_{\max} = 400$ МПа). Зависимость распределения приложенных напряжений для стрелы прогиба 2 мм показана на рис. 4. Согласно ГОСТ 9.019–74, стрелу прогиба определяли с помощью индикатора часового типа, погрешность которого составляет 0,01 мм.

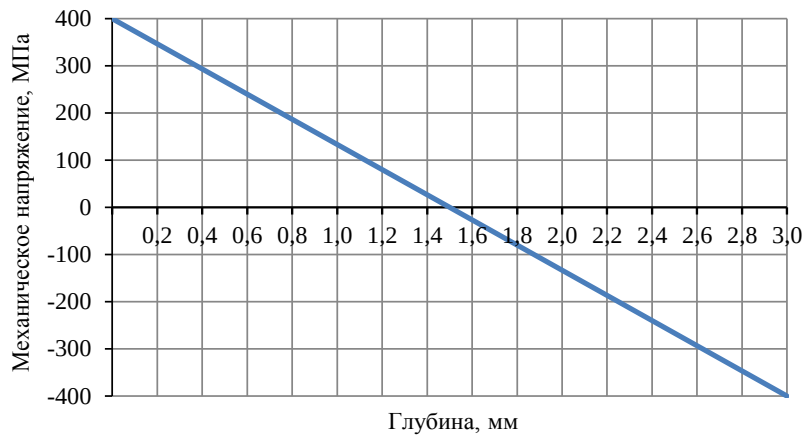


Рис. 4. Распределение механических напряжений при четырехточечном изгибе для стрелы прогиба 2 мм

Проведение испытаний по оценке механических напряжений

Испытания проводили в специальной оснастке для изгиба по четырехточечной схеме, показанной на рис. 5.

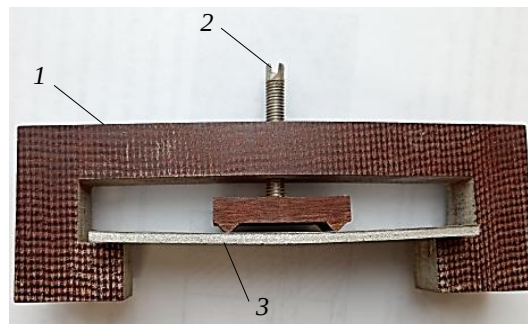


Рис. 5. Оснастка для изгиба по четырехточечной схеме: 1 – оснастка; 2 – винт для задания величины изгиба; 3 – нагружаемый образец

Образец 3 из титанового сплава ВТ6 закрепляли в оснастке 1 путем вкручивания винта 2, шаг резьбы которого составляет 1 мм. Стрела прогиба определяет напряжения в образце.

При проведении испытаний один из двух дифференциально включенных преобразователей закреплен на поверхности образца в оснастке 3, а второй – на поверхности образца, который не подвергался нагрузке. Оба образца имеют одинаковые размеры и изготовлены из одного листа. При двух значениях нагрузки, соответствующих значениям стрелы прогиба 1 и 2 мм, сняты зависимости разницы вносимых напряжений между образцами под нагрузкой и без нагрузки. Для отстройки от зазора также применяли амплитудно-фазовый метод отстройки.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

Главная задача данной работы – экспериментальное подтверждение возможности оценки распределения электрических свойств по глубине образца с помощью вихретокового контроля. После получения экспериментальных зависимостей проекции вектора вносимого напряжения от частоты остается получить соответствующие зависимости расчетным путем и сопоставить результаты. При расчете напряжения с помощью

формулы (2) объект контроля разбили на 50 слоев, проводимость которых менялась линейно – аналогично распределению напряжений на рис. 4. Линейная зависимость изменения проводимости от напряжений в упругой области предполагается на основании результатов приведенных в работе [8].

Точное значение изменения проводимости на поверхности при этом заранее неизвестно, несмотря на известное значение механических напряжений, так как в источнике [8] получена лишь интегральная оценка изменения проводимости, из которой невозможно вычислить количественную связь проводимости и напряжений. Поэтому значение изменения проводимости на поверхности подбирали исходя из наилучшего совпадения результатов.

Для того чтобы убедиться, что при других видах распределения свойств невозможно получить результаты, близкие к экспериментальным, рассчитано изменение проекции вносимого напряжения для случаев, когда электрическая проводимость изменяется равномерно по всей глубине, а также распределения, не симметричные относительно центра образца. Распределения проводимости, для которых выполняли расчеты, приведены на рис. 6, где ожидаемому распределению соответствует линейное изменение от -4 до $+4$ %. На рис. 6–8 обозначено относительное изменение удельной электрической проводимости $\Delta\sigma_1$ на поверхности образца под преобразователем, $\Delta\sigma_2$ – с обратной стороны, т. е. со стороны нагружения в эксперименте.

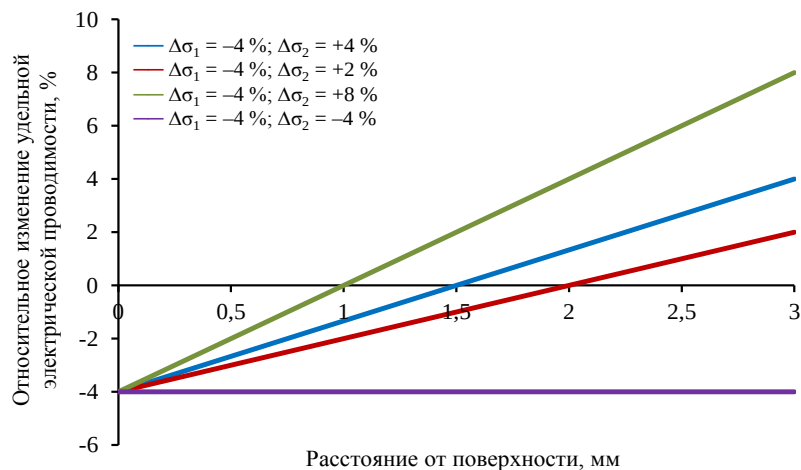


Рис. 6. Задаваемые для расчета распределения удельной электрической проводимости в процентах относительно проводимости образца

На рис. 7 представлены полученные расчетным путем зависимости изменения проекции вносимого напряжения преобразователя, соответствующие распределениям удельной электрической проводимости на рис. 6.

Видно, что различным распределениям электрической проводимости по глубине объекта контроля соответствуют различные зависимости проекции напряжения от частоты. Существенные качественные отличия приведенных зависимостей подтверждают возможность оценки распределения электрических свойств по глубине образца по полученному частотному отклику.

На рис. 8 приведено сравнение данных, которые получены экспериментально для значений стрелы прогиба 1 и 2 мм, и расчетных значений, которые получены для линейных изменений проводимости от -4 до $+4$ % (соответствует 2 мм) и от -2 до $+2$ % (соответствует 1 мм). Для иллюстрации качественных отличий зависимостей проекции напряжения от частоты для различных видов распределения напряжений по глубине, на рис. 8 дополнительно приведена проекция вносимого напряжения, рассчитанная для равномерного изменения проводимости.

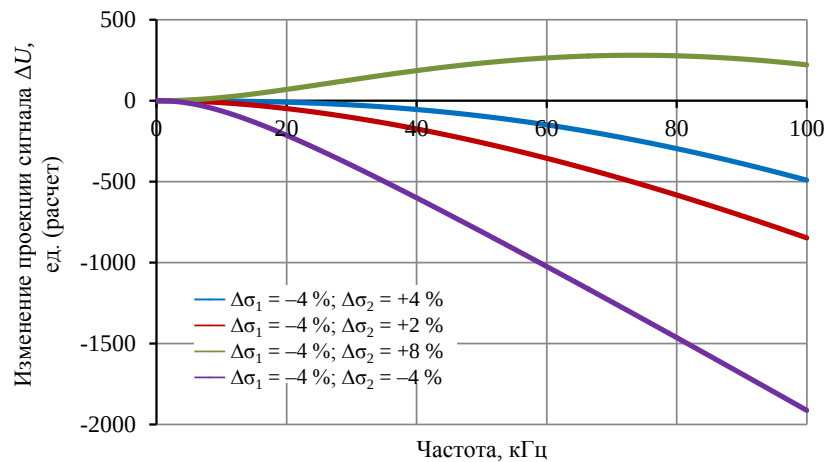


Рис. 7. Полученные расчетным путем зависимости изменения проекции сигнала от частоты

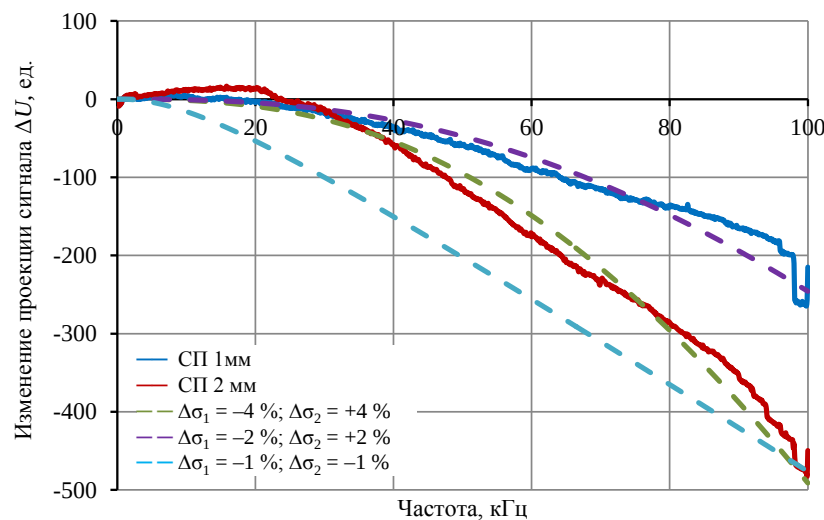


Рис. 8. Зависимости изменения проекции сигнала от частоты (сплошной линией показаны экспериментальные данные, пунктиром – расчетные; СП – стрела прогиба образца)

Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными для соответствующих распределений проводимости. Зависимость проекции вносимого напряжения, полученная для равномерного изменения проводимости, существенно отличается по наклону к оси и не может быть совмещена с экспериментальными данными масштабированием. Это позволяет сделать вывод о том, что полученное распределение сигнала преобразователя в частотной области однозначно характеризует распределение свойств по глубине.

Совпадение данных для двух значений стрелы прогиба подтверждает линейный характер связи напряжений с изменением проводимости в упругой области, а также возможность калибровки чувствительности на образцах с известными значениями электрической проводимости.

Заключения

Подтверждена возможность оценки распределения электрических свойств по глубине объекта контроля с помощью вихретокового метода.

Проведено успешное экспериментальное опробование оценки механических напряжений по глубине нагруженной пластины из титанового сплава.

Показано, что направление механических напряжений влияет на знак приращения проводимости. Наличие знакопеременных напряжений в контролируемом образце может приводить к взаимной компенсации изменения вносимого напряжения преобразователя от различных слоев.

Работы (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Список источников

1. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
2. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Уткин Д.А. Методы определения механических характеристик материалов с помощью индентирования (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.05.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-104-118.
3. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Бакрадзе М.М., Неруш С.В., Крупнина О.А. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Часть 1. Материалы и технологии синтеза // *Электрометаллургия*. 2022. № 1. С. 2–12.
4. Ночовная Н.А., Ширяев А.А., Шарапкин Д.С. Комплекс механических и эксплуатационных свойств катаных заготовок из псевдо-β-титанового сплава ВТ47 // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 3 (68). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.05.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-50-59.
5. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Влияние внутренних напряжений на старение полимерных композиционных материалов (обзор) // *Механика композитных материалов*. 2021. Т. 57. № 5. С. 805–822.
6. Подживотов Н.Ю. Минимальные объемы выборок для оценки начальных моментов распределения предела прочности при растяжении образцов металлических конструкционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 17.05.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-103-114.
7. Пичугин С.С., Шитиков В.С., Головкин А.Н. Неразрушающие методы оценки остаточных напряжений // *Труды ВИАМ*. 2024. № 1 (131). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.05.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-101-112.
8. Шитиков В.С., Пичугин С.С., Кудинов И.И. Анализ возможности оценки остаточных напряжений вихретоковым методом неразрушающего контроля // *Электрометаллургия*. 2024. № 2. С. 22–28. DOI: 10.31044/1684-5781-2024-0-2-22-28.
9. Кекало И.Б. Физические свойства металлов. Раздел «Электрические свойства»: лабораторный практикум. М., 1998. 139 с.
10. Дорофеев А.Л., Любашев Г.А., Останин Ю.Я. Измерение толщины покрытий с помощью вихревых токов. М.: Машиностроение, 1975. 64 с.
11. Бакунов А.С., Герасимов В.Г., Останин Ю.Я. Вихретоковый контроль накладными преобразователями. М.: Моск. энерг. ин-т, 1985. 86 с.
12. Герасимов В.Г., Ключев В.В., Шатерников В.Е. Методы и приборы электромагнитного контроля / под ред. В.Е. Шатерникова. М.: Спектр, 2010. 256 с.
13. Автаев В.В., Котова Е.А., Гладких А.В., Бойчук А.С. Оснастка для испытаний на изгиб конструктивно-подобных образцов сварных гибридных панелей крыла // *Труды ВИАМ*. 2018. № 9 (69). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.05.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-83-91.
14. ГОСТ 9.019–74. Единая система защиты от коррозии и старения. Сплавы алюминиевые и магниевые. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание. М.: Изд-во стандартов, 1974. 18 с.
15. Писаренко Г.С., Яковлев А.П., Матвеев В.В. Справочник по сопротивлению материалов. Киев: Наукова думка, 1988. 736 с.

References

1. Kablov E.N., Bakradze M.M., Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE «VIAM» (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
2. Oreshko E.I., Erasov V.S., Yakovlev N.O., Utkin D.A. Methods for determining the mechanical characteristics of materials using indentation (review). *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 17, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-104-118.
3. Kablov E.N., Evgenov A.G., Bakradze M.M., Nerush S.V., Krupnina O.A. New generation materials and digital additive technologies for the production of resource parts of FSUE VIAM. Part 1. Materials and synthesis technologies. *Elektrometallurgiya*, 2022, no. 1, pp. 2–12.
4. Nochovnaya N.A., Shiryayev A.A., Sharapkin D.S. Complex of mechanical and operational properties of rolled blanks from metastable- β -titanium alloy VT47. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 17, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-50-59.
5. Kablov E.N., Startsev V.O. Effect of internal stresses on the aging of polymer composite materials (review). *Mekhanika kompozitnykh materialov*, 2021, vol. 57, no. 5, pp. 805–822.
6. Podzhivotov N.Yu. The minimum samples amounts for an assessment of the initial moments of distribution of tensile ultimate strength for the samples of structural metallic materials. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 17, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-103-114.
7. Pichugin S.S., Shitikov V.S., Golovkov A.N. Non-destructive methods for residual stress assessment. *Trudy VIAM*, 2024, no. 1 (131), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 17, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-101-112.
8. Shitikov V.S., Pichugin S.S., Kudinov I.I. Analysis of the Possibility of Estimating Residual Stresses by the Eddy Current Method of Non-Destructive Testing. *Elektrometallurgiya*, 2024, no. 2. pp. 22–28. DOI: 10.31044/1684-5781-2024-0-2-22-28.
9. Kekalo I.B. *Physical Properties of Metals. Section «Electrical Properties»: Laboratory Workshop*. Moscow, 1998, 139 p.
10. Dorofeev A.L., Lyubashev G.A., Ostanin Yu.Ya. *Measuring Coating Thickness Using Eddy Currents*. Moscow: Mashinostroenie, 1975, 64 p.
11. Bakunov A.S., Gerasimov V.G., Ostanin Yu.Ya. *Eddy current testing with clamp-on transducers*. Moscow: Mosk. Energ. In-t, 1985, 86 p.
12. Gerasimov V.G., Klyuev V.V., Shaternikov V.E. *Methods and devices of electromagnetic testing*. Ed. V.E. Shaternikov. Moscow: Spektr, 2010, 256 p.
13. Avtaev V.V., Kotova A.E., Gladkikh A.V., Boychuk A.S. Equipment for bending tests constructive and similar samples welded hybrid panels of the wing. *Trudy VIAM*, 2018, no. 9 (69), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 17, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-83-91.
14. State Standard 9.019–74. *Unified system of protection against corrosion and aging. Aluminum and magnesium alloys. Methods of accelerated tests for stress corrosion cracking*. Moscow: Publ. House of Standards, 1974, 18 p.
15. Pisarenko G.S., Yakovlev A.P., Matveev V.V. *Handbook of strength of materials*. Kyiv: Naukova Dumka, 1988, 736 p.

Информация об авторах

Шитиков Владислав Сергеевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Пичугин Сергей Сергеевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vladislav S. Shitikov, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergey S. Pichugin, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 16.07.2024; получена после доработки 23.08.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 30.08.2024.
The article was submitted 16.07.2024; received in revised form 23.08.2024; approved and accepted for publication after reviewing 30.08.2024.

Научная статья

УДК 539.61

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-100-112

ОЦЕНКА АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ СИСТЕМЫ «ВОЛОКНО–ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА» С ПОМОЩЬЮ НЕПАРАМЕТРИЧЕСКОГО БУТСТРЕП-МЕТОДА

А.И. Сутубалов¹, Н.Ю. Подживотов¹, П.В. Шершак¹, Н.О. Яковлев¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрены практические аспекты применения бутстреп-метода для задач микромеханики с целью оценки адгезионной прочности системы «волокно–полимерная матрица». Приведен подробный алгоритм построения доверительных интервалов при расчете бутстреп-методом. Проведен сравнительный анализ интервальной оценки экспериментальных данных адгезионной прочности с использованием непараметрического (бутстреп) и параметрического методов. По сгенерированным бутстреп-выборкам построена гистограмма частотных распределений средних значений адгезионной прочности системы «волокно–полимерная матрица».

Ключевые слова: микромеханические характеристики, микромеханика, адгезия, доверительные интервалы, интервальная оценка, параметрический метод, бутстреп-метод

Для цитирования: Сутубалов А.И., Подживотов Н.Ю., Шершак П.В., Яковлев Н.О. Оценка адгезионной прочности системы «волокно–полимерная матрица» с помощью непараметрического бутстреп-метода // Труды ВИАМ. 2024. № 11 (141). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-100-112.

Scientific article

ASSESSMENT OF THE ADHESIVE STRENGTH OF THE FIBER–POLYMER MATRIX SYSTEM USING THE NONPARAMETRIC BOOTSTRAP METHOD

A.I. Sutubalov¹, N.Yu. Podzhivotov¹, P.V. Shershak¹, N.O. Yakovlev¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The article discusses the practical aspects of using the bootstrap method in micromechanics problems to assess the adhesive strength of the fiber–polymer matrix system. The article provides a detailed algorithm for constructing confidence intervals when calculating the bootstrap method. A comparative analysis of the interval estimation of experimental adhesive strength data using the nonparametric (bootstrap) method and a number of parametric methods was carried out. Based on the generated bootstrap samples, a histogram of the frequency distributions of the average values of the adhesive strength of the fiber–polymer matrix system is constructed.

Keywords: micromechanical characteristics, micromechanics, adhesion, confidence intervals, interval estimation, parametric method, bootstrap method

For citation: Sutubalov A.I., Podzhivotov N.Yu., Shershak P.V., Yakovlev N.O. Assessment of the adhesive strength of the fiber–polymer matrix system using the nonparametric bootstrap method. *Trudy VIAM*, 2024, no. 11 (141), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-100-112.

Введение

Проведение механических и микромеханических испытаний необходимо для разработки и оценки качества волокон в процессе производства, технологий применения в текстильной отрасли, а также для оценки волокон как основной упрочняющей фазы в композиционном материале, в том числе адгезии с потенциальной матрицей [1–8].

Существующий опыт проведения микромеханических испытаний волокон и систем «волокно–полимерная матрица» указывает на значительный разброс экспериментальных данных [6–11], причинами которого являются нестабильность исходных компонентов, отклонения в технологическом процессе производства, непостоянство формы поперечного сечения волокна, сложность проведения испытаний (хрупкость и малый диаметр волокна) и др. [10–12]. Кроме того, при оценке статистических показателей Θ исследователи вынуждены обходиться выборками малого объема (менее 30 индивидуальных значений) ввиду высокой стоимости, больших трудовых и временных затрат на изготовление образцов [13]. Все перечисленное повышает уровень неопределенности полученных результатов и может приводить к неверным выводам.

Одним из решений для снижения указанной неопределенности и обоснованной (гарантированной с заданной вероятностью) интерпретации результатов микромеханических испытаний является использование доверительных интервалов (ДИ) статистических показателей экспериментальных данных. При построении ДИ учитываются статистическая погрешность и степень изменчивости данных. Истинное значение статистического показателя с заданной доверительной вероятностью (надежностью) $\gamma = 1 - \alpha$ (где α – уровень значимости) будет находиться в диапазоне значений $[\Theta_n(\gamma); \Theta_v(\gamma)]$, где $\Theta_n(\gamma)$, $\Theta_v(\gamma)$ – значения нижней и верхней границ ДИ соответственно. Обычно уровень доверительной вероятности принимают равным 90 или 95 % [14, 15].

В случае повышенного разброса экспериментальных данных использование ДИ позволяет более объективно оценить результаты испытаний. Объективная оценка характеристик микромеханики особенно важна при разработке новых материалов, проектировании конструкции в программных комплексах.

По результатам микромеханических испытаний с помощью бутстреп-метода сгенерированы различного объема выборки значений адгезионной прочности системы «волокно–полимерная матрица», на которых в качестве примера показана интервальная оценка основных статистических показателей.

Материалы и методы

Методы испытаний адгезионной прочности системы «волокно–полимерная матрица»

Методам определения адгезионной прочности границы раздела системы «волокно–полимерная матрица» τ_0 в научно-технической литературе уделяется большое внимание. Их условно относят к микро- и макромеханике [10].

Объектами микромеханических (прямых) методов исследования являются волокна вместе с прилегающим к ним слоем связующего, которые в совокупности представляют собой элементарную ячейку волокнистого композита.

Основным принципом микромеханических испытаний для определения адгезионной прочности является выдергивание волокна из пленки/капли полимера или полимерной матрицы (рис. 1) [9]. Такие испытания проводят на машинах, предназначенных для работы с малыми предельными нагрузками (менее 1 кН) и оснащенных специальными захватными приспособлениями.

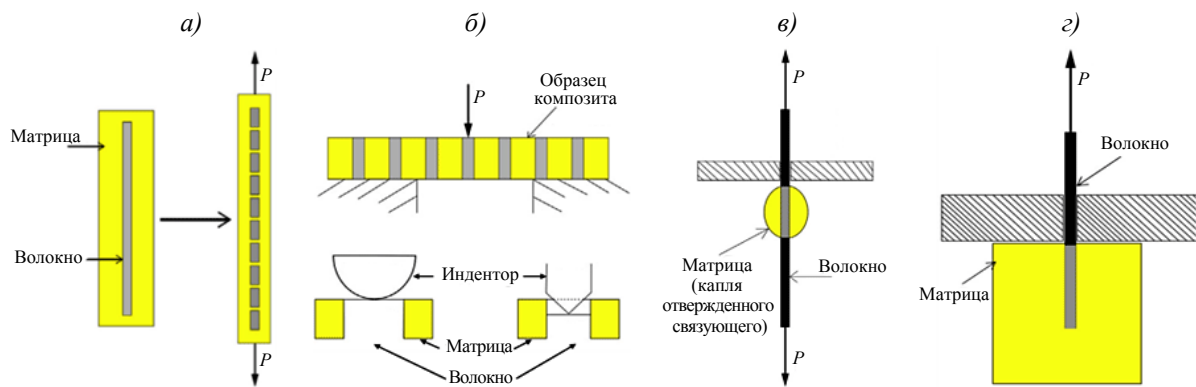


Рис. 1. Микромеханические испытания для определения адгезионной прочности системы «волокно–полимерная матрица»: а – фрагментация волокна; б – выталкивание волокна наноиндентором; в – вытягивание волокна из капли полимера; г – вытягивание волокна из полимерной матрицы [9]

Поскольку невозможно изготовить образцы в виде пластин с поверхностью, идентичной поверхности волокон, в настоящее время микромеханические испытания являются единственным прямым методом определения прочности адгезионных соединений полимерной матрицы с поверхностью армирующих наполнителей [10].

Для исследования адгезионной прочности системы «волокно–полимерная матрица» на макроуровне (косвенные методы испытаний) используют элементарные образцы полимерных композиционных материалов (рис. 2).

Одним из наиболее распространенных косвенных методов определения адгезионной прочности является испытание на межслойный сдвиг методом короткой балки (рис. 2, г). Сдвиговое разрушение происходит при условии, что отношение расстояния между опорами на трехточечный изгиб к толщине образца невелико. В таком случае горизонтальные сдвиговые напряжения достигают предельных значений раньше, чем растягивающие и сжимающие.

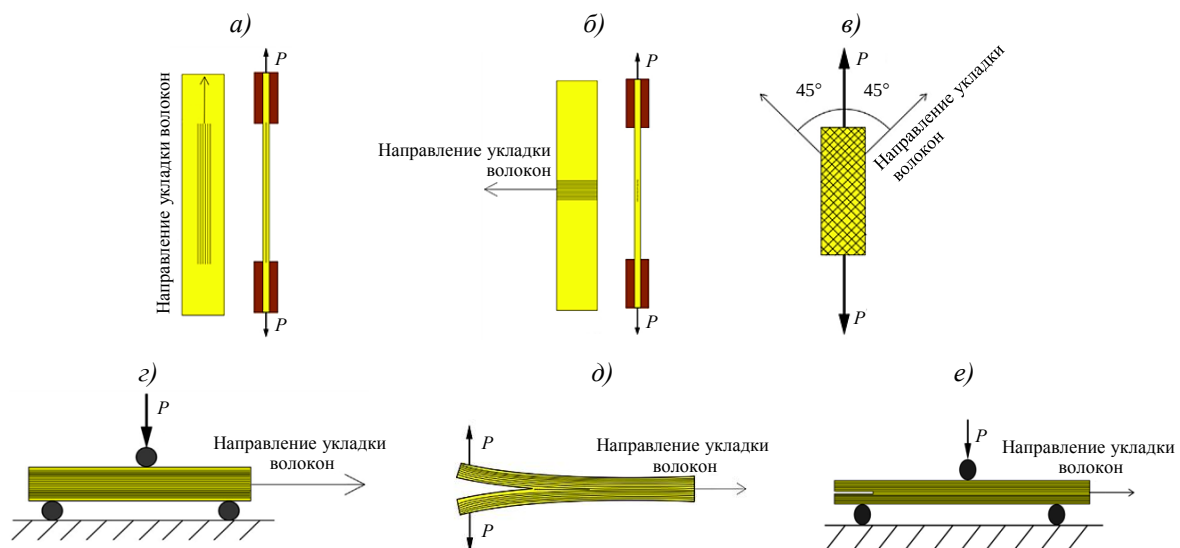


Рис. 2. Косвенные методы определения адгезионной прочности «волокно–полимерная матрица»: а – фрагментация жгута волокон; б – трансверсальный отрыв; в – сдвиг в плоскости листа при укладке ± 45 градусов; г – межслойный сдвиг; д – межслоевая трещиностойкость по моде I; е – межслоевая трещиностойкость по моде II [9]

Интервальная оценка микромеханических характеристик

Для интервальной оценки статистических результатов механических испытаний, как правило, используют параметрические методы, которые являются основой анализа данных, численным критерием принятия (или непринятия) статистических гипотез и обоснования выводов.

Такие методы наиболее эффективны лишь при условии выполнения гипотезы о принадлежности анализируемых выборок нормальному закону распределения [4, 14–18]. Для проверки соответствия выборок нормальному закону распределения в большинстве задач используется критерий Шапиро–Уилка [16] или Андерсона–Дарлинга [4].

Эффективность параметрических методов также существенно зависит от объема выборок экспериментальных данных. Распределение экспериментальных данных в прикладных статистических задачах микромеханики, как правило, отличается от нормального или является непараметрическим. При этом объем выборок мал. Все это уменьшает эффективность и тем самым ограничивает применение параметрических методов. Формулы для нахождения границ ДИ параметрическими методами приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определение границ доверительных интервалов классическими методами [17]

Статистический показатель	Граница	Формула для определения границ доверительного интервала
Среднее значение (μ)	Верхняя	$x' + t_{1-\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$
	Нижняя	$x' - t_{1-\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$
Стандартное отклонение (σ)	Верхняя	$S \sqrt{\frac{n-1}{\chi^2_{(1-\alpha)/2}}}$
	Нижняя	$S \sqrt{\frac{n-1}{\chi^2_{\alpha/2}}}$
Вероятность события (p)	Верхняя	$\frac{m}{n} + t_{1-\alpha} \sqrt{\frac{\frac{m}{n} \left(1 - \frac{m}{n}\right)}{n}}$
	Нижняя	$\frac{m}{n} - t_{1-\alpha} \sqrt{\frac{\frac{m}{n} \left(1 - \frac{m}{n}\right)}{n}}$
Примечание. x' – среднее значение выборки; n – количество значений в выборке; $t_{1-\alpha}$ – критическое значение t -распределения Стьюдента для $n - 2$ степеней свободы и уровня значимости α ; S – выборочное стандартное отклонение; $\chi^2_{(1-\alpha)/2}$ и $\chi^2_{\alpha/2}$ – критические значения распределения χ^2 для $n - 1$ степеней свободы и уровня значимости α ; m – количество значений в выборке, соответствующих событию А.		

Альтернативой параметрическим методам является бутстреп-метод (от англ. bootstrap – раскрутка, самонастройка) [18–20]. Это один из наиболее простых и эффективных способов построения ДИ и оценки выборочного распределения статистического показателя. Преимущества бутстреп-метода заключаются в непараметрическом

характере и способности обрабатывать асимметричные распределения. Для решения задач микромеханики метод особенно полезен, когда распределение выборки неизвестно или данные не соответствуют нормальному закону распределения.

Для построения ДИ с помощью бутстреп-метода используют следующий алгоритм [18–20].

Шаг 1. Используя генератор случайных чисел с возвращением, на основе исходных результатов испытаний $x_1, x_2, \dots, x_n$ по определяемой характеристике механических свойств получают бутстреп-выборку (псевдовыборку) $x_{boot1}, x_{boot2}, \dots, x_{bootn}$, которая по размеру равна исходной выборке. Поскольку бутстреп-выборка генерируется с возвращением, то некоторые значения из первоначальных данных могут повторяться в бутстреп-выборке по несколько раз, а другие значения – отсутствовать.

Строгие правила, касающиеся размера n исходной выборки, отсутствуют. В общем случае, чем больше исходная выборка, тем более точными и устойчивым будут оценки статистических показателей.

Шаг 2. Независимо повторяют шаг 1 k раз, чтобы получить множество случайных k бутстреп-выборок размером n . Количество итераций k процесса бутстрепирования устанавливается произвольно и может быть оценено путем построения графика зависимости статистического показателя Θ (шаг 3) от количества бутстреп-выборок k , как это сделали авторы работы [19].

Шаг 3. Для каждой бутстреп-выборки рассчитывают значение анализируемого статистического показателя Θ – среднее значение, стандартное отклонение, медиану, долю вероятности события или др.

Дополнительно по полученному набору статистических показателей можно построить гистограмму, отражающую закономерности изменчивости распределения анализируемого статистического показателя Θ . Это позволит визуально оценить закон распределения и определить границы ДИ анализируемого статистического показателя. Пример построения гистограммы продемонстрирован далее.

Шаг 4. Определяют границы ДИ статистического показателя по массиву из k бутстреп-выборок, который предварительно отсортирован в порядке возрастания. На практике для вычисления границ ДИ используют несколько методов, пять из которых рассмотрены в данной статье.

1. Метод процентилей (bootstrap percentile interval) [18, 19]. Это наиболее простой и понятный бутстреп-метод. Суть метода заключается в том, что в качестве границ ДИ статистического показателя Θ будут квантили $[q_{\alpha/2}; q_{1-\alpha/2}]$ отсортированного массива из k бутстреп-выборок:

$$[q_{\alpha/2} = \Theta_H(\alpha/2); q_{1-\alpha/2} = \Theta_B(1 - \alpha/2)].$$

Нижняя граница ДИ будет соответствовать элементу $\Theta_H(\alpha/2)$ из отсортированного массива, а верхняя граница – элементу $\Theta_B(1 - \alpha/2)$ этого же массива.

Метод имеет недостаток: фактически определяют не ДИ для искомого статистического показателя, а толерантные интервалы по бутстрепируемой статистике.

2. Метод основных ДИ (bootstrap pivotal confidence interval) [18, 19]. Еще один вариант построения ДИ для статистического показателя Θ определяется по формуле

$$[2\Theta'_{boot} - q_{1-\alpha/2}; 2\Theta'_{boot} - q_{\alpha/2}],$$

где Θ'_{boot} – среднее значение статистического показателя Θ по всем k бутстреп-выборкам.

При симметричном распределении исходной выборки границы основного ДИ будут совпадать с границами, построенными методом процентилей.

3. Метод оценки ДИ, использующий t -распределение Стьюдента (только для среднего значения) [21]. Использование t -распределения Стьюдента основано на теоретическом утверждении центральной предельной теоремы: сумма независимых наблюдений,

имеющих любое распределение, приближается к нормальному распределению по мере увеличения количества наблюдений. Тогда доверительная область рассчитывается как

$$[\Theta'_{boot} - t_{\alpha} S_{boot}; \Theta'_{boot} + t_{\alpha} S_{boot}],$$

где t_{α} – критическое значение t -распределения Стьюдента для $n - 1$ степеней свободы и уровнем значимости α ; S_{boot} – стандартное отклонение статистического показателя Θ по всем k бутстреп-выборкам.

Истинные доверительные границы могут иметь сдвиг относительно вычисленных эмпирическим путем границ доверительной области, так как t -распределение Стьюдента построено на нормально распределенной величине.

4. Метод ДИ студентизированного типа (только для среднего значения) [21]. Метод помогает решить проблему сдвига границ, оговоренную в методе 3. Значение t_{α} корректируется за счет отказа от того, что анализируемая выборка распределена нормально. Бутстреп-методом рассчитывается t -статистика по формуле

$$t_i = (\Theta'_i - \Theta'_{boot})/m_i,$$

где m_i – стандартная ошибка среднего для i -й бутстреп-выборки, $i = 1 \dots k$.

Тогда можно восстановить функцию t -распределения, не опирающуюся на предположение о нормальности. Значения t_i сортируют в порядке возрастания, определяют квантили для $\alpha/2$ и $(1 - \alpha/2)$. Границы ДИ определяют по формуле

$$[\Theta'_{boot} - t_{1 - \alpha/2} S_{boot}; \Theta'_{boot} - t_{\alpha/2} S_{boot}].$$

5. Метод коррекции смещения ВСа (Bias Correction and acceleration). Брэдли Эфрон разработал процедуру коррекции доверительных границ ВСа, которая учитывает различные выбросы, дрейф стандартной ошибки и другие факторы [19]. Однако определение границ ДИ методом Брэдли Эфрона из-за сложных вычислений используется значительно реже, чем методы, рассмотренные ранее. Поэтому в данной статье определение границ ДИ методом коррекции смещения ВСа не приведено. Подробное описание этой процедуры можно найти в учебном пособии по бутстреп-анализу в работе [19].

Параметрические методы и бутстреп-метод неустойчивы к наличию выбросов в выборках, что может привести к искажению границ ДИ. Широкий диапазон ДИ является причиной недостаточной точности статистических выводов. Поэтому перед построением доверительного интервала рекомендуется проверить наличие выбросов в исходной выборке с помощью статистического критерия Граббса по ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002. В зарубежной литературе [4] для проверки на выбросы рекомендуется использовать статистический критерий максимальной нормированной разности MNR по обнаружению выбросов.

Пример построения доверительных интервалов

Исследователь, который работает с результатами микромеханических испытаний волокон или систем «волокно–полимерная матрица», сталкивается с рядом сложностей при проведении статистической обработки. Например, часто выборка наблюдений мала, распределение данных не всегда соответствует нормальному распределению.

Далее приведен пример построения ДИ при испытаниях 100 образцов по измерению адгезионной прочности системы «волокно–полимерная матрица» методом вытравливания единичных волокон из полимерной матрицы с помощью наноиндентора. Методика проведения испытаний рассмотрена в работах [9, 10]. Результаты испытаний сгенерированы случайным образом для двух законов распределения [4] с заданными параметрами: нормального ($\mu = 53$, $\sigma = 3,5$) и Вейбулла ($\mu = 55$, $\sigma = 16$). Результаты испытаний представлены в виде гистограмм на рис. 3.

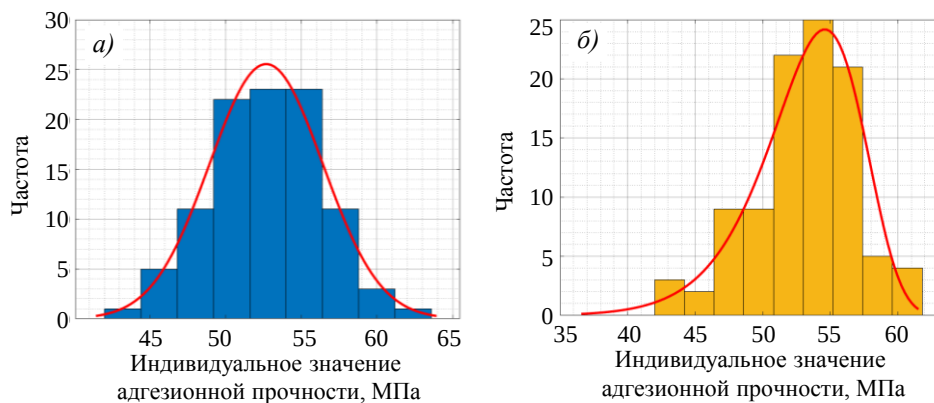


Рис. 3. Гистограммы для нормального распределения (а) и распределения Вейбулла (б)

Предварительно проведена проверка на нормальность с использованием критерия Андерсона–Дарлинга с уровнем доверительной вероятности 95 % и построены соответствующие зависимости (рис. 4). В результате соединения точек линиями получены зависимости изменения фактических и критических значений критерия Андерсона–Дарлинга от 2 до 100 результатов испытаний.

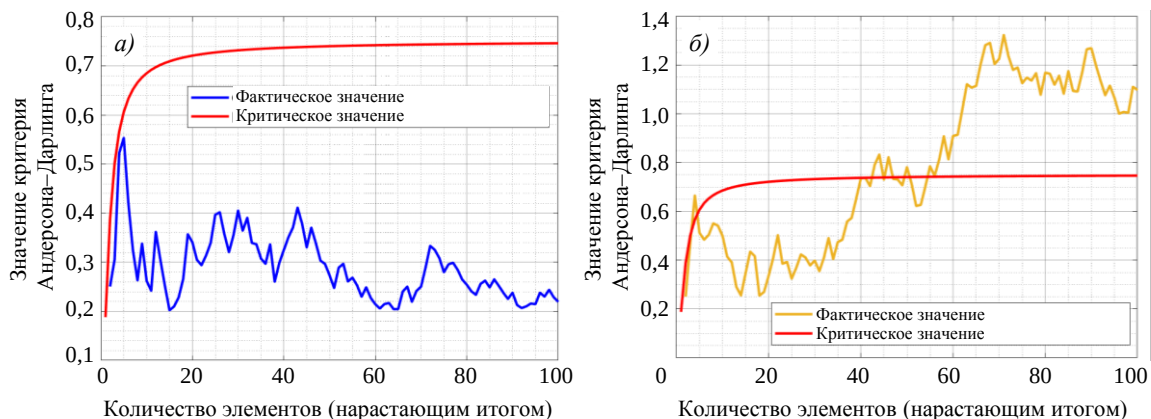


Рис. 4. Зависимости изменения фактических и критических значений критерия Андерсона–Дарлинга для нормального распределения (а) и распределения Вейбулла (б) при уровне доверительной вероятности 95 %

На основе рандомизированных 100 результатов испытаний (рис. 3) с применением формул из табл. 1 и бутстреп-методов 1–5 построены ДИ среднего значения адгезионной прочности с уровнем доверительной вероятности 95 %. С использованием алгоритма замены с возвращением при бутстрепе сгенерированы 10000 бутстреп-выборок, для каждой из которых вычислены оценки статистических показателей.

С целью выявления зависимости ширины ДИ от количества результатов испытаний построен график (рис. 5). По оси абсцисс нарастающим итогом указано количество результатов испытаний, а по оси ординат – статистический показатель адгезионной прочности системы «волокно–полимерная матрица» x' .

Показано преимущество использования бутстреп-метода по отношению к параметрическому методу на примере среднего значения адгезионной прочности. На рис. 5 в виде гистограммы отображено распределение средних значений x'_{boot} адгезионной прочности при $n = 100$ по $k = 10000$ бутстреп-выборкам. В итоге получен приблизительный вид распределения статистического показателя x' адгезионной прочности системы «волокно–полимерная матрица» при $n = 100$. Если в нормативных документах установлено

ограничение по среднему значению адгезионной прочности (например, при $n = 100$ должно быть выполнено условие $x' \geq 52$ МПа), то полезной информацией является определение доли значений по бутстреп-выборкам, которые превышают заданный уровень. Доля средних значений адгезионной прочности по $k = 10000$ бутстреп-выборкам, превышающих 52 МПа, равна 96,5 и 99,6 % для нормального распределения и распределения Вейбулла соответственно (рис. 6).

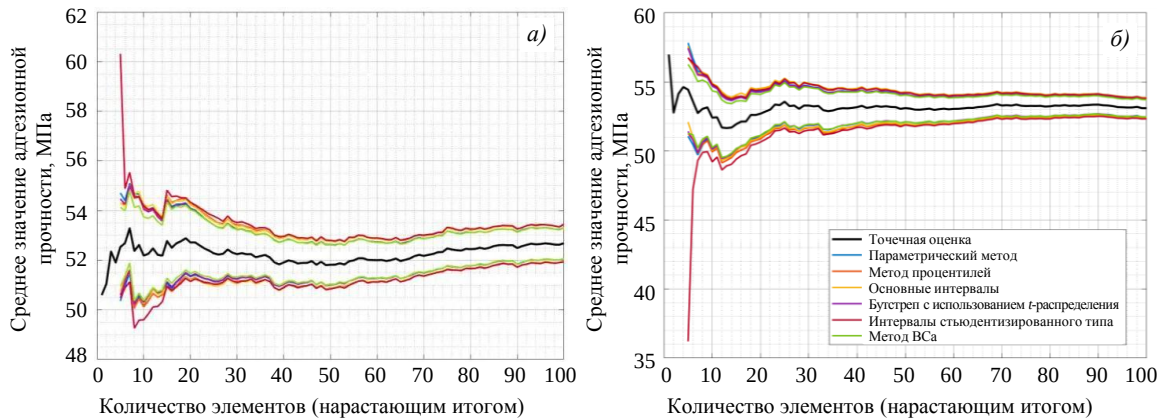


Рис. 5. Оценка границ доверительного интервала среднего значения адгезионной прочности с уровнем доверительной вероятности 95 % для нормального распределения (а) и распределения Вейбулла (б)

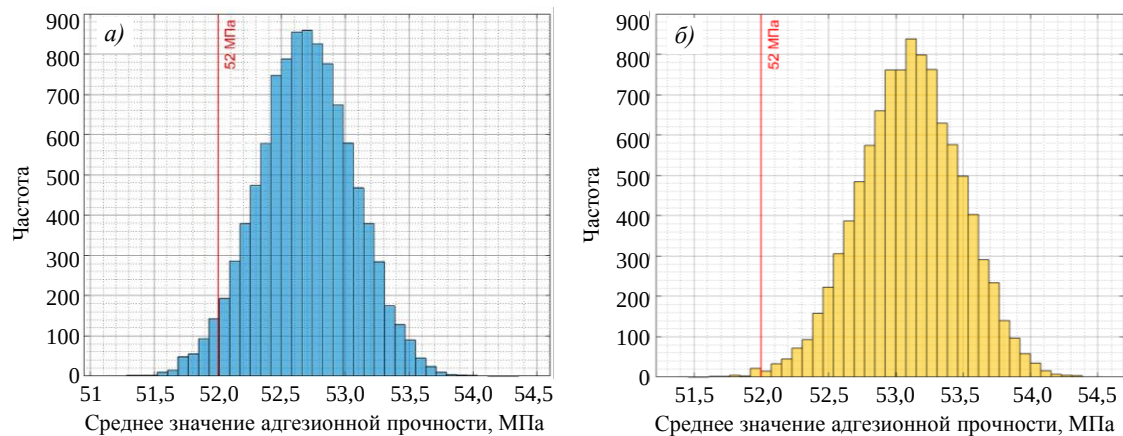


Рис. 6. Гистограммы средних значений адгезионной прочности по $k = 10000$ бутстреп-выборкам на основе исходной выборки из $n = 100$ значений для нормального распределения ($\sim 96,5$ % при $x' \geq 52$ МПа) (а) и распределения Вейбулла ($\sim 99,6$ % при $x' \geq 52$ МПа) (б)

Проведена процедура оценки границ ДИ стандартного отклонения и вероятности события с применением формул из табл. 1 и бутстреп-методов 1, 2 и 5. Для вероятности события использовано контрольное значение 51 МПа и рассчитана доля индивидуальных результатов испытаний, которые больше или равны контрольному значению, относительно всех результатов испытаний n . Вероятность события индивидуальных значений адгезионной прочности бутстреп-выборки рассчитывается по формуле

$$\rho_{boot} = \frac{m}{n} \cdot 100 \%,$$

где m – количество значений бутстреп-выборки, которые удовлетворяют условию $x_{boot1...n} \geq 51$.

Результаты оценки ДИ представлены на рис. 7 и 8.

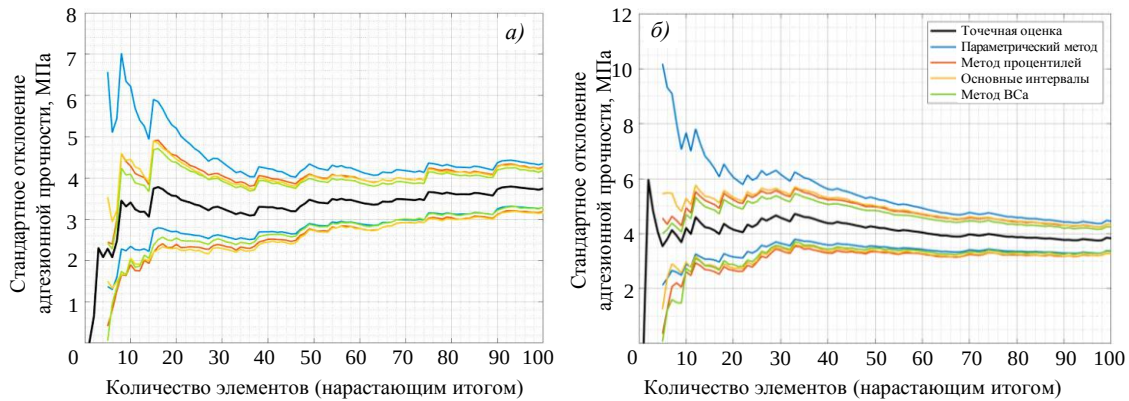


Рис. 7. Оценка границ доверительного интервала стандартного отклонения с уровнем доверительной вероятности 95 % для нормального распределения (а) и распределения Вейбулла (б)

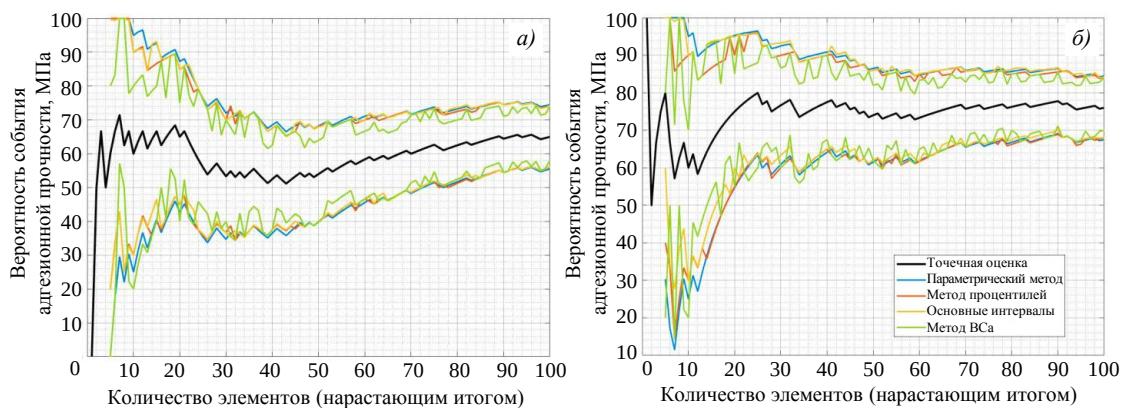


Рис. 8. Оценка границ доверительного интервала вероятности события (индивидуальное значение ≥ 51 МПа) с уровнем доверительной вероятности 95 % для нормального распределения (а) и распределения Вейбулла (б)

Результаты и обсуждение

Определены средние значения адгезионной прочности по сгенерированным данным двух законов распределения (нормального и Вейбулла). На рис. 5 показано, что от 30 значений в исходной выборке требование нормальности у параметрического метода ослабевает (нужный эффект обеспечивается центральной предельной теоремой). В табл. 2 приведена близость оценок ДИ среднего значения адгезионной прочности, полученных с использованием различных бутстреп-методов и параметрического метода независимо от того, выполняются ли предположения нормальности или нет.

На рис. 6 показано, как меняется распределение средних значений адгезионной прочности для исходной выборки размером 100 значений в результате случайной генерации бутстреп-выборок. Это позволяет детально проанализировать дрейф и меру изменчивости среднего значения у получившейся эмпирической функции распределения среднего.

Границы стандартного отклонения параметрического метода всегда смещены относительно границ, вычисленных с использованием различных бутстреп-методов (рис. 7). Доверительные интервалы, вычисленные с помощью бутстреп-методов 1, 2 и 5 в случае двух законов распределения ДИ практически совпадают.

Кривая, полученная с использованием метода ВСа (рис. 8), обладает непостоянным колеблющимся характером. Использовать данный метод для построения ДИ вероятности события не рекомендуется. Остальные бутстреп-методы и параметрический метод показывают идентичные результаты.

Таблица 2

Оценка доверительного интервала среднего значения адгезионной прочности

Распределение	Метод оценки	Среднее значение адгезионной прочности, МПа, для выборки n			
		10	30	50	100
Нормальное	Точечная оценка	52,19	52,24	51,82	52,69
	Параметрический метод	50,21–54,16	51,23–53,26	51,00–52,63	52,06–53,31
	Метод процентилей	50,12–54,11	51,15–53,42	50,88–52,78	51,94–53,42
	Основные интервалы	50,26–54,25	51,05–53,33	50,86–52,75	51,96–53,44
	Бутстреп с использованием t -распределения	50,31–54,06	51,25–53,23	51,01–52,63	52,07–53,31
	Интервалы студентизированного типа	49,60–54,20	51,10–53,51	50,84–52,80	51,93–53,45
	Метод ВСа	50,38–53,74	51,32–53,25	51,04–52,62	52,07–53,30
Вейбулла	Точечная оценка	52,42	53,29	53,11	53,10
	Параметрический метод	49,98–54,85	51,87–54,71	52,11–54,11	52,47–54,74
	Метод процентилей	49,93–54,79	51,68–54,88	51,94–54,24	52,35–54,82
	Основные интервалы	50,04–54,89	51,70–54,90	51,98–54,28	52,39–54,86
	Бутстреп с использованием t -распределения	50,13–54,70	51,91–54,67	52,12–54,10	52,48–54,73
	Интервалы студентизированного типа	49,22–54,84	51,51–54,85	51,89–54,22	52,34–54,83
	Метод ВСа	50,26–54,36	51,94–54,61	52,12–54,06	52,47–54,71

Заключения

Проведен сравнительный анализ построения ДИ средних значений, среднеквадратических отклонений и вероятностей превышения заданного уровня адгезионной прочности системы «волоконно-полимерная матрица» с помощью параметрических методов и бутстреп-метода для нормального распределения и распределения Вейбулла.

На примере сгенерированных результатов испытаний адгезионной прочности системы «волоконно-полимерная матрица» для двух законов распределения показано, что интервальные оценки, вычисленные с помощью бутстреп-метода и параметрического метода, дают приблизительно одинаковые по величине ДИ (рис. 5, 7, 8 и табл. 2) с уровнем доверительной вероятности 95 %. Однако преимуществом бутстреп-метода является возможность построения и анализа распределений статистических показателей, вычисленных по выборкам большого объема (рис. 6). Использование бутстреп-метода позволяет получить наглядное представление о центре распределения и изменчивости статистического показателя с заданной вероятностью.

Таким образом, бутстреп-метод представляет собой достойную альтернативу параметрическим методам определения границ ДИ для решения задач микромеханики.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [22–27].

Работы (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Список источников

1. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2001. № 1. С. 3–8.
2. Ерасов В.С. Современные методы оценки физико-механических свойств материалов // Сб. докл. Всерос. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат–2012». М.: ВИАМ, 2012. С. 13.
3. Morgan P. Carbon Fibers and Their Composites. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. 1153 p.

4. MIL-HDBK-17: Composite Materials Handbook: in 5 vols. Virginia: Department of Defense, 2002. Vol. 1: Polymer Matrix Composites Guidelines for Characterization of Structural Materials. 586 p.
5. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Уткин Д.А., Автаева Я.В. Оборудование для определения физико-механических характеристик материалов методом вдавливания (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.04.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-107-124.
6. Ерасов В.С., Сibaев И.Г. Схема разработки и оценки свойств конструкционных авиационных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 1 (70). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.05.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-61-81.
7. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Уткин Д.А. Методы определения механических характеристик материалов с помощью индентирования (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 21.05.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-104-118.
8. Ерасов В.С., Сibaев И.Г., Сутубалов А.И., Попкова Е.А., Горбовец М.А. Методики механических испытаний по определению прочности углеродных волокон // *Авиационные материалы и технологии*. 2024. № 2 (75). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 26.04.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-137-148.
9. Гуляев А.И. Измерение адгезионной прочности «волоконно–матрица» с применением наноиндентирования (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 3 (75). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.05.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-68-78.
10. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов: учеб. пособие. М.: МГУ, 2010. 68 с.
11. Гуляев А.И., Ерасов В.С., Орешко Е.И., Уткин Д.А. Анализ разрушения углепластика при выталкивании мультифиламентного цилиндра // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2021. № 1. С. 28–35.
12. Чуднов И.В., Буянов И.А. Оценка структурных дефектов углеродных волокон и полимерных композиционных материалов на их основе // *Наука и образование (МГТУ им. Н.Э. Баумана)*. 2011. № 11. Ст. 12. URL: <http://www.istina.msu.ru> (дата обращения: 24.05.2024). DOI: 77-30569/281952.
13. Гадолина И.В., Лисаченко Н.Г. Разработка метода построения доверительных интервалов для процентилей случайной выборки прочности композитов с применением бутстреп-моделирования // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 11. С. 73–77.
14. Агамиров Л.В. Методы статистического анализа механических испытаний. М.: Интермет Инжиниринг, 2004. 128 с.
15. Сутубалов А.И., Подживотов Н.Ю., Шершак П.В., Яковлев Н.О. Оценка однородности физико-механических свойств полуфабрикатов авиационного назначения // *Авиационные материалы и технологии*. 2024. № 1 (74). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.04.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-1-121-135.
16. Нестеров А.В., Нестеров С.В., Козак Д.А. К проверке отклонения распределения вероятностей от нормального распределения в системе компьютерной математики Matlab // *Научные труды КубГТУ*. 2015. № 6. С. 1–31.
17. Крупин В.Г., Павлов А.Л., Попов Л.Г. Высшая математика. Теория вероятностей, математическая статистика, случайные процессы. Сборник задач с решениями: учеб. пособие. М.: ИД МЭИ, 2013. 408 с.
18. Hoang Ph. Handbook of Engineering Statistics. Heidelberg: Springer, 2023. 1135 p.
19. Efron B., Tibshirani R. An Introduction to the Bootstrap. London: Chapman Hall, 1993. 436 p.
20. Глухов В.В., Ануфриев Д.В. Бутстреп-процедуры определения точностных характеристик // *Научный вестник МГТУ ГА*. 2005. № 89 (7). С. 30–35.
21. Davison A.C., Hinkley D.V. Bootstrap methods and their application. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 592 p.
22. Шершак П.В., Яковлев Н.О., Сутубалов А.И. Стандарты по испытаниям полимерных композиционных материалов. Часть 1. Растяжение // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 3 (72). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru>. (дата обращения: 24.05.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-152-166.

23. Сидорина А.И. Модификация поверхности углеродных армирующих наполнителей для полимерных композиционных материалов электрохимической обработкой (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.05.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-61-74.
24. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Деформация и разрушение как процессы изменения объема, площади поверхности и линейных размеров в нагружаемых телах // Труды ВИАМ. 2016. № 8 (44). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.05.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-11-11.
25. Попов Ю.О., Колокольцева Т.В., Громова А.А., Гусев Ю.А. Влияние эксплуатационных факторов на основные физико-механические свойства изделия из стеклопластика ВПС-31 // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.05.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-82-90.
26. Луценко А.Н., Одинцев И.Н., Гриневич А.В., Северов П.Б., Плугатарь Т.П. Исследование процесса деформации материала оптико-корреляционными методами // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S4. С. 70–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-70-86.
27. Ильичев А.В. Сравнение стандартов ГОСТ и ASTM для проведения механических испытаний ПКМ на растяжение // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам». 2015. № 8. С. 2–9.

References

1. Kablov E.N. Quality control of materials – a guarantee of safety of operation of aviation equipment. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2001, no. 1, pp. 3–8.
2. Erasov V.S. Modern methods of assessing the physical and mechanical properties of materials. *Reports All-Rus. Conf. on testing and research of the properties of materials «TestMat–2012»*. Moscow: VIAM, 2012, p. 13.
3. Morgan P. *Carbon Fibers and Their Composites*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005, 1153 p.
4. *MIL-HDBK-17: Composite Materials Handbook*: in 5 vols. Virginia: Department of Defense, 2002. Vol. 1: Polymer Matrix Composites Guidelines for Characterization of Structural Materials, 586 p.
5. Oreshko E.I., Erasov V.S., Utkin D.A., Avtayeve Ya.V. The equipment for definition of physico-mechanical characteristics of materials by press-in method (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 12. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 24, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-107-124.
6. Erasov V.S., Sibayev I.G. Scheme for the development and evaluation of properties of structural aviation composite materials. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 1 (70), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 24, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-61-81.
7. Oreshko E.I., Erasov V.S., Yakovlev N.O., Utkin D.A. Methods for determining the mechanical characteristics of materials using indentation (review). *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 21, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-104-118.
8. Erasov V.S., Sibayev I.G., Sutubalov A.I., Popkova E.A., Gorbovets M.A. Methods of mechanical testing to determine the strength of carbon fibers. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 2 (75), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 26, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-137-148.
9. Gulyayev A.I. Fiber-matrix adhesion strength measurement using nanoindentation (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 30, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-68-78.
10. Bogdanova Yu.G. *Adhesion and its role in ensuring the strength of polymer composites*: textbook. Moscow: Moscow State University, 2010, 68 p.
11. Gulyaev A.I., Yerasov V.S., Oreshko E.I., Utkin D.A. Analysis of carbon fiber destruction during expulsion of a multifilament cylinder. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2021, no. 1, pp. 28–35.
12. Chudnov I.V., Buyanov I.A. Assessment of structural defects of carbon fibers and polymer composite materials based on them. *Nauka i obrazovaniye (MGU im. N.E. Bauman)*, 2011, no. 11, paper no. 12. Available at: <http://www.istina.msu.ru> (accessed: May 24, 2024). DOI: 77-30569/281952.
13. Gadolina I.V., Lisachenko N.G. Development of a method for constructing confidence intervals for percentiles of a random sample of composite strength using bootstrap modeling. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, vol. 83, no. 11, pp. 73–77.

14. Agamirov L.V. *Methods of statistical analysis of mechanical tests*. Moscow: Internet Engineering, 2004, 128 p.
15. Sutubalov A.I., Podzhivotov N.Yu., Shershak P.V., Yakovlev N.O. Evaluation of homogeneity of physical and mechanical properties of semi-finished products for aviation purpose. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 1 (74), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 30, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-1-121-135.
16. Nesterov A.V., Nesterov S.V., Kozak D.A. On checking the deviation of probability distribution from normal distribution in the Matlab computer mathematics system. *Nauchnye trudy KubGTU*, 2015, no. 6, pp. 1–31.
17. Krupin V.G., Pavlov A.L., Popov L.G. *Higher mathematics. Probability theory, mathematical statistics, random processes. Collection of problems with solutions: textbook*. Moscow: Publ. House MEI, 2013, 408 p.
18. Hoang Ph. *Handbook of Engineering Statistics*. Heidelberg: Springer, 2023, 1135 p.
19. Efron B., Tibshirani R. *An Introduction to the Bootstrap*. London: Chapman Hall, 1993, 436 p.
20. Glukhov V.V., Anufriev D.V. Bootstrap procedures for determining accuracy characteristics. *Nauchnyy vestnik MGTU GA*, 2005, no. 89 (7), pp. 30–35.
21. Davison A.C., Hinkley D.V. *Bootstrap methods and their application*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006, 592 p.
22. Shershak P.V., Yakovlev N.O., Sutubalov A.I. Standards for testing polymer composite materials. Part 1. Tensile properties. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 3 (72), paper no. 12. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 24, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-152-166.
23. Sidorina A.I. Modification of the surface of carbon reinforcing fillers for polymer composite materials by electrochemical treatment (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 30, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-61-74.
24. Erasov V.S., Oreshko E.I. Deformation and destruction as processes of change of volume, the areas of a surface and the linear sizes in loaded bodies. *Trudy VIAM*, 2016, no. 8, paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 28, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-11-11.
25. Popov Yu.O., Kolokoltseva T.V., Gromova A.A., Gusev Yu.A. Influence of operational factors on the main physical and mechanical properties of a fiberglass product VPS-31. *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May, 24, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-82-90.
26. Lutsenko A.N., Odintsev I.N., Grinevich A.V. et al. Study of material deformation by optical-correlation methods. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. S4, pp. 70–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-70-86.
27. Ilyichev A.V. Comparison of GOST and ASTM standards for mechanical testing of polymer composite materials for tension. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik s Prilozheniyem «Kommentarii k standartam, TU, sertifikatam»*, 2015, no. 8, pp. 2–9.

Информация об авторах

Сутубалов Александр Игоревич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Подживотов Николай Юрьевич, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шершак Павел Викторович, заместитель начальника лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Яковлев Николай Олегович, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexander I. Sutubalov, Technican, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nikolay Yu. Podzhivotov, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Pavel V. Shershak, Deputy Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nikolay O. Yakovlev, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 25.06.2024; получена после доработки 15.08.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 15.08.2024.
The article was submitted 25.06.2024; received in revised form 15.08.2024; approved and accepted for publication after reviewing 15.08.2024.

Научная статья

УДК 620.1:678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-113-124

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕПЛАСТИКА С ПОКРЫТИЯМИ ПОСЛЕ 8 И 13 ЛЕТ СТАРЕНИЯ В УМЕРЕННО ТЕПЛОМ КЛИМАТЕ* Часть 2. Состояние защитных лакокрасочных покрытий

О.В. Старцев^{1,2}, Т.В. Коваль¹, А.С. Кротов², Е.В. Двирная¹, И.М. Велигодский¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения Российской академии наук, Якутск, Россия; administration@iptpn.ysn.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования цветовых характеристик, профиля поверхности и температуры стеклования фторэпоксидного (ВЭ-46) и акрилстирольного (АС-1115) покрытий на лицевой и обратной поверхностях углепластика КМКУ-2м.120, экспонированного 8 и 13 лет в открытых условиях умеренно теплого климата. Для получения сведений о свойствах покрытий использованы методы колориметрии, профилометрии и динамического механического анализа. Наиболее уязвимыми к процессам фотохимической активности оказались красная эмаль ВЭ-46 и желтая эмаль АС-1115.

Ключевые слова: углепластик, фторэпоксидное покрытие, акрилстирольное покрытие, климатическое старение, профилометрия, колориметрия, температура стеклования, пластификация

Для цитирования: Старцев О.В., Коваль Т.В., Кротов А.С., Двирная Е.В., Велигодский И.М. Исследование свойств углепластика с покрытиями после 8 и 13 лет старения в умеренно теплом климате. Часть 2. Состояние защитных лакокрасочных покрытий // Труды ВИАМ. 2024. № 11 (141). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-113-124.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC WITH COATINGS AFTER 8 AND 13 YEARS OF AGING IN MODERATELY WARM CLIMATE Part 2. Condition of protective paint and vanish coatings

O.V. Startsev^{1,2}, T.V. Koval¹, A.S. Krotov², E.V. Dvirnaya¹, I.M. Veligodsky¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

²V.P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences Federal state Budgetary Institution of Science, Yakutsk, Russia; administration@iptpn.ysn.ru

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 10 (140), 2024.

Abstract. The results of the study of color characteristics, surface profile and glass transition temperature of fluorepoxy (VE-46) and acrylstirol (AS-1115) coatings on the front and back surfaces of KMKU-2m.120 carbon fiber plastic exposed for 8 and 13 years in open conditions of a moderately warm climate were presented. Methods of colorimetry, profilometry and dynamic mechanical analysis were used to obtain information about the properties of coatings. Red enamel VE-46 and yellow enamel AS-1115 tuned out to be the most vulnerable to photochemical activity processes.

Keywords: carbon fiber reinforced plastic, fluorepoxy coating, acrylic coating, climatic aging, profilometry, colorimetry, glass transition temperature, plasticization

For citation: Startsev O.V., Koval T.V., Krotov A.S., Dvirnaya E.V., Veligodsky I.M. Investigation of the properties of carbon fiber reinforced plastic with coatings after 8 and 13 years of aging in moderately warm climate. Part 2. Condition of protective paint and vanish coatings. *Trudy VIAM*, 2024, no. 11 (141), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-11-113-124.

Введение

Теория и практика исследований климатической стойкости полимерных композиционных материалов (ПКМ), разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [1, 2], доказали перспективность сочетания натурных и лабораторных испытаний [1, 3, 4], выявления температурно-влажностных параметров образцов при суточных и сезонных колебаниях атмосферных режимов [5, 6], а также использования инструментальных методов, чувствительных к физико-химическим превращениям в армирующих наполнителях и полимерных матрицах [1, 7]. Например, методы динамического механического анализа (ДМА) [8] подтвердили возможность выявления дополимеризации, деструкции и пластификации влагой ПКМ на основе расплавных связующих [4], гидролиза и образования двухфазных структур в гетерогенных сетчатых полимерах [9], структурной релаксации в граничных слоях полимерных матриц и наполнителей [10], а также значимость действующих климатических факторов [11], эффективность добавок модификаторов [12] и наночастиц [13].

В первой части данной статьи показано, что при длительном старении в открытых климатических условиях лакокрасочные покрытия (ЛКП) затрудняют влагоперенос в углепластик на основе клеевого препрега КМКУ-2м.120 и снижают количество сорбированной влаги во внутренних слоях пластин. При этом значительный интерес представляет изменение свойств ЛКП. Проведенные ранее исследования [14] выявили зависимость изменения колориметрических показателей ЛКП от полимерной основы и цвета защитных покрытий. Под действием температуры, влаги и солнечного излучения происходит старение ЛКП, сопровождающееся изменениями прочности, деформативности, теплостойкости и целостности тонкого поверхностного полимерного защитного слоя. Понимание сущности изменений свойств ЛКП имеет особое значение для увеличения продолжительности эксплуатации защищенных ПКМ.

С помощью ДМА можно получить информацию о температуре стеклования, модуле упругости, эффективности стабилизирующих добавок и эффектах физического старения для покрытий в виде отдельных пленок или пленок на жесткой подложке [15–18]. Можно ожидать, что ДМА будет обладать достаточной чувствительностью к состоянию тонких полимерных слоев на поверхности металлических сплавов и ПКМ. Это доказано на примере углепластика AS4/8552 [19], для которого выявлен переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние клеевой пленки, использованной для крепления зажимов.

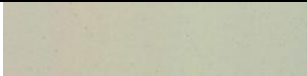
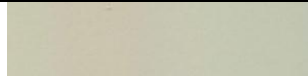
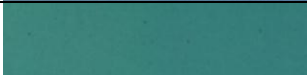
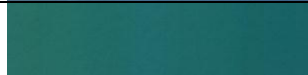
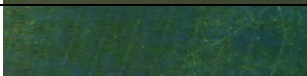
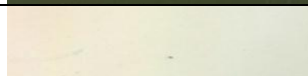
Поэтому исследования с применением ДМА для оценки состояния ЛКП, нанесенных на углепластик, входят в общую задачу сравнения свойств композита после длительных этапов климатического воздействия и являются целью второй части выполненной работы.

Материалы и методы

Исследованный углепластик КМКУ-2м.120 (наполнитель – углеродная лента ЭЛУР-П, матрица – эпоксидное связующее ВКС-14-2м [20]) защищен фторэпоксидной (ВЭ-46) [21] и акрилстирольной (АС-1115) [22] эмалями, нанесенными на поверхность композита поверх слоя грунтовки ЭП-0104. Толщина ЛКП составила 95±5 мкм. Использовано девять вариантов ЛКП, состав и цвет которых представлен в табл. 1.

Таблица 1

Внешний вид лицевой и обратной сторон фторэпоксидного (ВЭ-46) и акрилстирольного (АС-1115) покрытий на поверхности углепластика КМКУ-2м.120

Покрытие	Обозначение пластины	Продолжительность экспозиции, лет	Цвет	Внешний вид стороны покрытия	
				лицевой	обратной
Фторэпоксидное (ВЭ-46)	Г1	13	Светло-серый		
	Г2	8	Серо-голубой		
	Г3		Изумрудный		
	Г4	13	Голубой		
	Г5		Темно-зеленый		
	Г6	6	Красный*		
Акрилстирольное (АС-1115)	Г7	13	Оранжевый		
	Г8	8	Желтый		
	Г9		Синий		

*Эмаль полностью разрушена на лицевой стороне, сохранился слой грунтовки на обратной стороне.

Цветовые характеристики ЛКП измеряли с помощью спектрофотометра согласно ГОСТ Р 71216–2024. Определяли полное цветовое различие ΔE^* в равноконтрастной колористической системе CIE L*a*b* после 1; 2; 3; 5; 8 и 13 лет экспозиции пластин Г1–Г9, как в работе [14].

Для проверки достоверности измерений ΔE^* поверхность пластин аккуратно промывали дистиллированной водой комнатной температуры. Изучена зависимость ΔE^* от продолжительности сушки. Выявлено, что при продолжительности сушки от 1 до 6 ч значения ΔE^* флуктуируют в пределах до ±0,3. Поскольку в результате мойки цветовое различие менялось незначительно, для предотвращения повреждений при измерении цветовых показателей поверхность пластин в дальнейшем не подвергали дополнительной обработке.

Пластины углепластика Г1–Г9 экспонировали в условиях приморской атмосферы умеренно теплого климата с мягкой зимой в Геленджикском центре климатических испытаний – филиале НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. При испытаниях

образцы располагали на атмосферном стенде под углом 45 градусов к горизонту, лицевой стороной к югу.

Динамический модуль упругости E' и динамический модуль потерь E'' измерены с помощью анализатора при частоте изгибных колебаний 1 Гц со скоростью нагрева 2 °С/мин в интервале температур от 20 до 230 °С. Результат определяли по данным измерений трех параллельных образцов. Предполагая, что ЛКП чувствительны к действию влаги, для проведения ДМА из пластин Г1–Г9 после экспозиции вырезали образцы (размером 50×10 мм и толщиной 3,2±0,2 мм) в трех состояниях: без предварительного кондиционирования, после сушки при температуре 60 °С, после влагонасыщения при относительной влажности 100 % и температуре 60 °С. Массу образцов измеряли с помощью аналитических весов с точностью 0,1 г.

Температуру стеклования ЛКП определяли по положению максимума на температурной зависимости $E''(T)$, как в работе [22].

Состояние поверхности ЛКП исследовано методом профилометрии с помощью 3D-сканирующего микроскопа по ГОСТ 2789–73. Следуя рекомендациям работы [23], на лицевых и обратных сторонах пластин Г1–Г9 выбирали типовые участки поверхности размером 640×490 мкм, на которых измеряли средние размахи (расстояния между наибольшими выступами и впадинами) R_z и средние арифметические отклонения профиля от базовой линии R_a . Для повышения точности характеристик шероховатости определены средние значения результатов 10 параллельных профилограмм соседних участков поверхности.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

Показатель ΔE^* демонстрирует стабильность внешнего вида фторэпоксидного покрытия после воздействия умеренно теплого климата г. Геленджика в течение 8–13 лет. Как видно из данных табл. 2 и 3, в течение 13 лет темно-зеленый цвет эмали ВЭ-46 остается практически неизменным на лицевой и обратной сторонах. Светло-серый и изумрудный цвета также стабильны в течение времени наблюдений. Результаты аналогичных измерений, приведенные в работе [14], укладываются во временные зависимости $\Delta E^*(t)$ (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Цветовое различие лакокрасочных покрытий на лицевой стороне пластин после натурального экспонирования

Обозначение пластины	Цвет	Полное цветовое различие, усл. ед., после натурной экспозиции в течение, лет						
		1	2	3	4*	5	8	13
Г1	Светло-серый	3,5	5,6	5,5	5,0	5,4	4,9	4,9
Г2	Серо-голубой	19,0	6,6	13,0	5,0	8,4	8,9	–
Г3	Изумрудный	3,3	2,6	3,4	5,0	3,5	3,0	–
Г4	Голубой	5,4	4,8	5,1	6,0	5,9	12,0	20,0
Г5	Темно-зеленый	2,1	1,6	1,6	2,0	5,9	2,5	1,0
Г6	Красный	15,0	15,0	Разрушение и удаление эмали				
Г7	Оранжевый	19,0	19,0	20,0	24,0	19,0	18,0	15,0
Г8	Желтый	13,0	14,0	12,0	12,0	14,0	Частичное удаление эмали	
Г9	Синий	1,6	2,7	2,9	3,0	5,2	10,0	–

* По данным работы [14].

Таблица 3

**Цветовое различие лакокрасочных покрытий на обратной стороне
пластин после натурального экспонирования**

Обозначение пластины	Цвет	Полное цветовое различие, усл. ед., после натурной экспозиции в течение, лет			
		4*	5	8	13
Г1	Светло-серый	5,0	5,1	5,0	5,3
Г2	Серо-голубой	3,0	5,3	11,0	–
Г3	Изумрудный	3,0	2,7	3,4	–
Г4	Голубой	2,0	2,5	6,5	4,6
Г5	Темно-зеленый	2,0	1,8	2,8	1,5
Г6	Красный	7,0	Разрушение и удаление эмали		
Г7	Оранжевый	12,0	11,0	9,0	21,0
Г8	Желтый	16,0	16,0	Частичное удаление эмали	
Г9	Синий	3,0	52,3	11,0	–
* По данным работы [14].					

Колориметрический анализ показал, что в процессе атмосферного воздействия наиболее уязвимыми к процессам фотохимической активности оказались образцы Г6 (красная эмаль ВЭ-46) и Г8 (желтая эмаль АС-1115). Ультрафиолетовая компонента солнечной радиации вызвала фотохимическую деструкцию этих покрытий, связанную с сильной фотохимической активностью пигмента, входящего в состав ЛКП. Под действием излучения с длиной волны 370 нм происходят возбуждение электронов и их переход на более высокий энергетический уровень. В процессе возвращения возбужденных электронов в прежнее состояние испускаются электромагнитные колебания (жесткие кванты с длиной волны <370 нм), которые разрушают пленкообразователь, находящийся в непосредственной близости к поверхности пигмента.

В процессе разрушения ЛКП под действием атмосферных осадков произошла потеря контакта между пленкообразователем и наполнителем. У всех исследуемых покрытий происходит выкрашивание пигментных частиц при незначительных истирающих воздействиях, т. е. наблюдается явление меления. Данный эффект вызывает изменение декоративно-защитных свойств, а также приводит к послойной эрозии полимерных покрытий.

Профилометрия подтвердила и расширила сведения о состоянии ЛКП после климатического старения. На рис. 1 и 2 показаны примеры 3D-изображений участков и профилей лицевой поверхности эмали ВЭ-46 светло-серого и красного цветов. После 13 лет климатического воздействия покрытие светло-серого цвета остается сравнительно гладким. Среднее расстояние между наибольшими выступами и впадинами R_z составляет 16 мкм, а среднее арифметическое отклонение профиля от базовой линии R_a не превышает 0,68 мкм (рис. 1). Эмаль красного цвета после 5 лет экспонирования разрушилась (табл. 1), показатели R_z и R_a увеличились в 2 раза из-за неровностей выступающих волокон на поверхности углепластика (рис. 2).

Обобщенные результаты анализа поверхности пластин Г1–Г9 представлены в табл. 4. Характеристики шероховатости поверхности ЛКП на лицевой и обратной сторонах пластин соизмеримы.

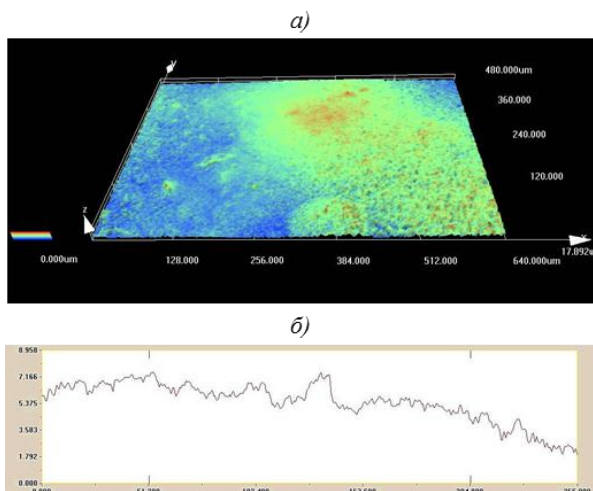


Рис. 1. 3D-изображение (а) и профиль участка поверхности (б) пластины Г1

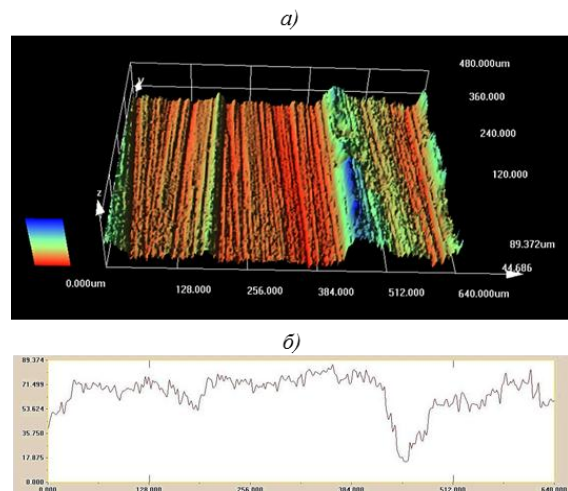


Рис. 2. 3D-изображение (а) и профиль участка поверхности (б) пластины Г6

Таблица 4

Характеристики рельефа поверхности пластин углепластика КМКУ-2м.120, защищенного покрытиями ВЭ-46 и АС-1115

Обозначение пластины	Покры- тие	Продолжитель- ность экспози- ции, лет	Цвет	Характеристики рельефа, мкм			
				R_z	R_a	R_z	R_a
				на стороне пластины			
				лицевой		обратной	
Г1	ВЭ-46	13	Светло-серый	16,0	0,68	18,6	0,91
Г2		8	Серо-голубой	23,2	0,92	4,0	0,42
Г3		8	Изумрудный	20,0	0,93	20,8	1,10
Г4		13	Голубой	22,2	1,0	22,6	1,10
Г5		13	Темно-зеленый	22,2	1,1	22,2	1,10
Г6	АС-1115	8	Красный	41,2	2,3	19,5	0,78
Г7		13	Оранжевый	21,0	0,91	21,6	0,87
Г8		8	Желтый	33,6	1,37	25,9	1,38
Г9		8	Синий	26,4	1,26	16,6	0,79

Примечание. R_z – расстояния между наибольшими выступами и впадинами; R_a – средние арифметические отклонения профиля от базовой линии.

Активность ультрафиолетовой компоненты солнечной радиации, отраженной от земной поверхности, достаточно высока, чтобы обеспечить значительное воздействие на цвет и рельеф ЛКП на обратных сторонах пластин (табл. 3 и 4). Следует отметить выявленную чувствительность акрилстирольного покрытия желтого цвета к действию внешней среды. При высоких значениях цветового различия (табл. 2 и 3) и рельефа поверхности (табл. 4) после 8 лет экспозиции произошло частичное разрушение и удаление эмали на пластине Г8, хорошо видимое на микроскопическом снимке (рис. 3).

Исследования, проведенные методом ДМА, выявили общие закономерности старения ЛКП на поверхности углепластика. На рис. 4 приведен пример температурной зависимости динамического модуля потерь образцов, вырезанных из пластины Г7 после 13 лет климатического старения.

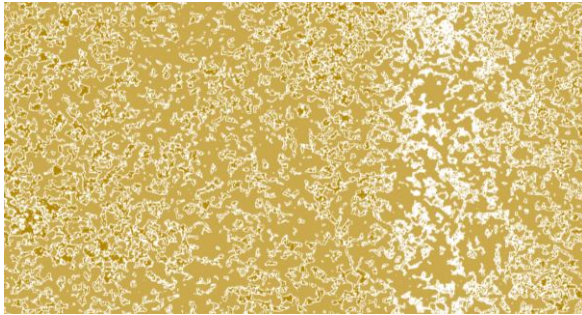


Рис. 3. Микроскопическое изображение участка поверхности на лицевой стороне покрытия АС-1115 после 8 лет экспонирования пластины Г8

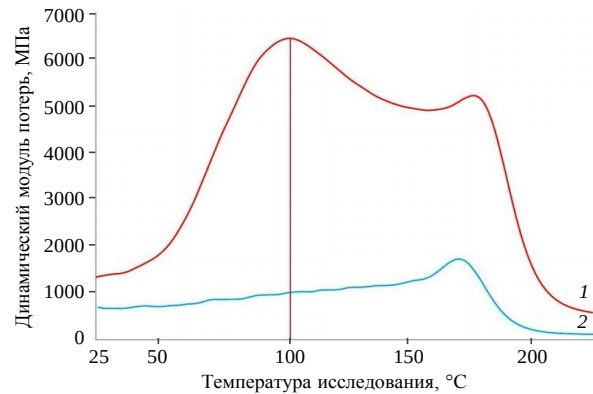


Рис. 4. Температурные зависимости динамического модуля потерь высушенных образцов, вырезанных из пластины Г7 с покрытием АС-1115 до (1) и после удаления лакокрасочного покрытия (2)

В интервале температур от 50 до 130 °С обнаружен релаксационный переход акрилстирольного полимера в покрытии АС-1115 из стеклообразного в высокоэластичное состояние (α -переход) в виде максимума $E''(T)$ при температуре 101 ± 2 °С, который отсутствует на аналогичной зависимости в случае удаления покрытия с поверхности углепластика. Ранее α -переход подробно охарактеризован в работе [22] методом ДМА тонких пленок покрытия АС-1115. В работе [24] показано, что температура максимума $E''(T)$ является температурой стеклования ЛКП.

В данной работе выявлена чувствительность ЛКП к пластифицирующему действию влаги. Например, температура стеклования покрытия ВЭ-46 изумрудного цвета после 8 лет экспозиции составляет 70 °С. Серия параллельных образцов пластины Г3 высушена в течение 17 сут при температуре 60 °С при периодическом контроле температуры стеклования методом ДМА. Результаты этих измерений (рис. 5) позволяют утверждать, что по мере десорбции влаги температура стеклования возрастает и достигает предельного значения ($84 \pm 0,5$ °С) после сушки в течение 14 сут. За это время из объема углепластика удаляется $0,7 \pm 0,1$ % влаги, вследствие чего температура стеклования увеличивается на 14 °С.

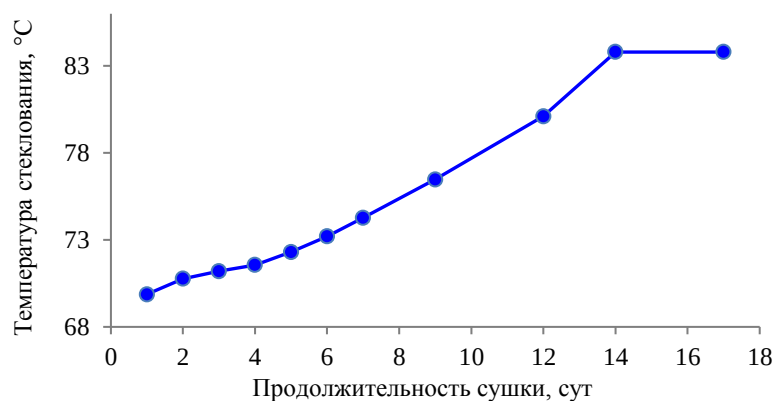


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования покрытия ВЭ-46 от продолжительности сушки образца, вырезанного из пластины углепластика Г3 после 8 лет экспозиции

Влага оказывает еще большее пластифицирующее действие при увлажнении ЛКП. На рис. 6 приведен пример положения максимума $E''(T)$ образца пластины Г2 с покрытием ВЭ-46, высушенного и увлажненного при температуре 60 °С. Для данного примера пластифицирующее действие влаги по величине смещения температуры стеклования составило 50 °С.

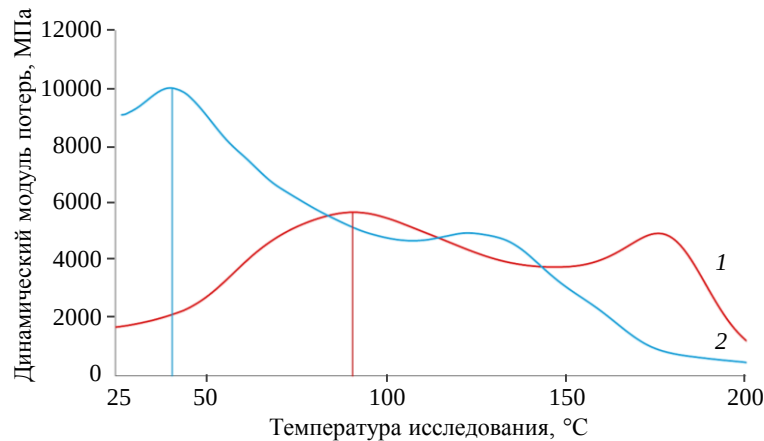


Рис. 6. Температурные зависимости динамического модуля потерь высушенных (1) и увлажненных (2) образцов, вырезанных из пластины Г2 с покрытием ВЭ-46

В табл. 5 представлены результаты измерений, выполненных с помощью ДМА, которые позволяют обосновать механизм старения ЛКП при длительном климатическом воздействии. Для сравнения также указаны значения температур стеклования для ЛКП в исходном состоянии (покрытия нанесены на поверхность металлических пластин).

Таблица 5

Температура стеклования лакокрасочных покрытий после старения						
Продолжи- тельность старения, лет	Покры- тие	Цвет	Обозначе- ние пластины	Температура стеклования, °С, покрытия		
				без кондици- онирования	после сушки	после увлажнения
0	ВЭ-46	—	—	77	96	70
	АС-1115			77	97	46
13	ВЭ-46	Светло-серый	Г1	72	87	66
8		Серо-голубой	Г2	60	77	41
		Изумруд-ный	Г3	70	84	37
13		Голубой	Г4	57	79	46
		Темно-зеленый	Г5	51	85	55
8		Красный	Г6	55	82	49
13	АС-1115	Оранже-вый	Г7	94	103	60
8		Желтый	Г8	101	105	58
		Синий	Г9	103	110	72

Необратимые изменения вязкоупругих свойств характеризуются температурой стеклования ЛКП в высушенном состоянии. Для покрытия ВЭ-46 с различными цветовыми пигментами после 8–13 лет экспозиции температура стеклования снижается на 9–19 °С, что можно объяснить следствием деструктивных процессов во фторэпоксидном сетчатом полимере. Для покрытия АС-1115 обнаружена другая закономерность: после старения температура стеклования возрастает на 17–23 °С из-за вероятных процессов сшивки или физического старения [25].

Согласно результатам ДМА, признаком высокой климатической стойкости исследованных ЛКП является способность снижать температуру стеклования при увлажнении на 30–50 °С и восстанавливать ее при сушке (табл. 5) из-за сохранения гибкости макромолекул полимерной основы эмалей.

Заключения

Методы колориметрии, профилометрии и ДМА обладают высокой чувствительностью и позволяют получить новую информацию о старении ЛКП, защищающих пластины углепластика в процессе длительного климатического воздействия.

Цветовое различие покрытий, измеренное на лицевой и обратной сторонах пластин углепластика, показало, что темно-зеленый цвет эмали ВЭ-46 остается стабильным после 13 лет экспозиции на открытом атмосферном стенде в условиях умеренно теплого климата. Высокая стабильность также характерна для эмали ВЭ-46 светлосерого и изумрудного цветов.

Наиболее уязвимыми к процессам фотохимической активности атмосферы оказались образцы красной эмали ВЭ-46 и желтой эмали АС-1115, что подтверждено результатами анализа профиля поверхности. Эмаль красного цвета после 5 лет экспонирования разрушилась, вследствие чего показатели R_z и R_a увеличились в 2 раза.

По данным ДМА, влага, сорбированная углепластиком при климатической экспозиции, оказывает пластифицирующее действие и снижает температуру стеклования ЛКП. Для получения сведений о необратимых физико-химических изменениях покрытий необходима сушка образцов при температуре 60 °С в течение 2 недель. Это позволило выявить признаки деструкции во фторэпоксидной эмали ВЭ-49 и сшивки в акрилстирольной эмали АС-1115.

Данная работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00009, <https://rscf.ru/project/24-19-00009/>.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Лаптев А.Б. Старение полимерных композиционных материалов. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2023. 520 с.
2. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 2 (71). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.06.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
3. Иванов М.С., Морозова В.С., Павлюкович Н.Г. Влияние эксплуатационных факторов на свойства углепластика на основе полиэфирэфиркетона // *Авиационные материалы и технологии*. 2024. № 2 (75). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.06.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-99-108.
4. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // *Труды ВИАМ*. 2021. № 5 (99). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.

5. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4(61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
6. Сальников В.Г. Исследование влагопоглощения авиационных углепластиков в условиях теплого влажного климата // *Системы контроля окружающей среды*. 2021. № 2 (44). С. 46–53. DOI: 10.33075/2220-5861-2021-2-46-53.
7. Каблов Е.Н., Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Исследование микроструктуры однонаправленного органопластика на основе арамидных волокон Русар-НТ и эпоксидно-полисульфонового связующего // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
8. Menard K. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 240 p.
9. Xian G., Karbhari V.M. DMTA based investigation of hygrothermal ageing of an epoxy system used in rehabilitation // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 104. P. 1084–1094. DOI: 10.1002/app.25576.
10. Bashir M.A. Use of dynamic mechanical analysis (DMA) for characterizing interfacial interactions in filled polymers // *Solids*. 2021. Vol. 2. P. 108–120. DOI: 10.3390/solids2010006.
11. Kablov E.N., Kirillov V.N., Startsev O.V., Krotov A.S. Climatic aging of composite aviation materials: III. Significant aging factors // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012. Vol. 2012. No. 4. P. 323–329. DOI: 10.1134/S0036029512040040.
12. Patti A., Acierno S., Cicala G., Acierno D. Aging effects on the viscoelastic behaviour of products by fused deposition modelling (FDM) made from recycled and wood-filled polymer resins // *European Journal of Wood and Wood Products*. 2024. Vol. 82. P. 69–79. DOI: 10.1007/s00107-023-01994-9.
13. Wang Y., Zhu W., Wan B. et al. Hygrothermal ageing behavior and mechanism of carbon nano-fibers modified flax fiber-reinforced epoxy laminates // *Composites. Part A*. 2021. Vol. 140. Art. 106142. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.106142.
14. Старцев В.О., Фролов А.С. Влияние климатического воздействия на цветовые характеристики лакокрасочных покрытий // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2015. № 3. С. 16–18.
15. Skrovanec D.J., Schoff C.K. Thermal mechanical analysis of organic coatings // *Progress in Organic Coatings*. 1988. Vol. 16. P. 135–163. DOI: 10.1016/0033-0655(88)80011-6.
16. Johnson B.W., McIntyre R. Analysis of test methods for UV durability predictions of polymer coatings // *Progress in Organic Coatings*. 1996. Vol. 27. P. 95–106. DOI: 10.1016/0300-9440(94)00525-7.
17. Perrin F.X., Merlatti C., Aragon E., Margaillan A. Degradation study of polymer coating: Improvement in coating weatherability testing and coating failure prediction // *Progress in Organic Coatings*. 2009. Vol. 64. P. 466–473.
18. Osterhold M., Glöckner P. Influence of weathering on physical properties of clear coats // *Progress in Organic Coatings*. 2001. Vol. 41. P. 177–182. DOI: 10.1016/S0300-9440(01)00152-7.
19. Barbosa A.P.C., Fulco A.P.P., Guerra E.S.S. et al. Accelerated aging effects on carbon fiber/epoxy composites // *Composites. Part B*. 2017. Vol. 110. P. 298–306. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.004.
20. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф. Свойства и назначение полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов // *Труды ВИАМ*. 2016. № 8 (44). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-7-7.
21. Семенова Л.В., Нефедов Н.И., Белова М.В., Лаптев А.Б. Системы лакокрасочных покрытий для вертолетной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 4 (49). С. 56–61. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61.
22. Старцев О.В., Болонин А.Б., Вапиров Ю.М. и др. Улучшение вязкоупругих свойств акриловой эмали АС-1115 // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 1986. № 4. С. 16–18.
23. Старцев В.О., Лебедев М.П., Фролов А.С. Измерение показателей рельефа поверхности при изучении старения и коррозии материалов. 1. Российские и зарубежные стандарты // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018. № 6. С. 32–38.

24. Startsev O.V., Vapirov Yu.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of glass-transition temperatures for epoxy polymers obtained by methods of thermal analysis // *Mechanics of Composite Materials*. 2020. Vol. 56. P. 227–240. DOI: 10.1007/s11029-020-09875-5.
25. Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical aging of epoxy polymers and their composites // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 2011. Vol. 49. P. 1695–1716. DOI: 10.1002/polb.22384.

References

1. Kablov E.N., Startsev V.O., Laptev A.B. *Aging of polymer composite materials*. Moscow: NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, 2023, 520 p.
2. Startsev V.O., Antipov V.V., Slavin A.V., Gorbovets M.A. Modern domestic polymer composite materials for aviation industry (review). *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 17, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
3. Ivanov M.S., Morozova V.S., Pavlukovich N.G. The influence of operational factors on the properties of carbon fiber based on polyetheretherketone. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 2 (75), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 24, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-99-108.
4. Startsev V.O., Slavin A.V. Carbon and glass reinforced polymer based on solventfree binders resistance to the impact of a moderate cold and moderate warm climate. *Trudy VIAM*, 2021, no. 5 (99), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 07, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.
5. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
6. Salnikov V.G. Study of moisture absorption of aircraft carbon fiber reinforced plastics in warm humid climate conditions. *Sistemy kontrolya okruzhayushchey sredy*, 2021, no. 2 (44), pp. 46–53. DOI: 10.33075/2220-5861-2021-2-46-53.
7. Kablov E.N., Kulagina G.S., Zhelezina G.F., Lonskii S.L., Kurshev E.V. Microstructure research of the unidirectional organoplastic based on Rusar-NT aramid fibers and epoxy-polysulfone binder. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
8. Menard K. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008, 240 p.
9. Xian G., Karbhari V.M. DMTA based investigation of hygrothermal ageing of an epoxy system used in rehabilitation. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 104, pp. 1084–1094. DOI: 10.1002/app.25576.
10. Bashir M.A. Use of dynamic mechanical analysis (DMA) for characterizing interfacial interactions in filled polymers. *Solids*, 2021, vol. 2, pp. 108–120. DOI: 10.3390/solids2010006.
11. Kablov E.N., Kirillov V.N., Startsev O.V., Krotov A.S. Climatic aging of composite aviation materials: III. Significant aging factors. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2012, vol. 2012, no. 4, pp. 323–329. DOI: 10.1134/S0036029512040040.
12. Patti A., Acierno S., Cicala G., Acierno D. Aging effects on the viscoelastic behaviour of products by fused deposition modelling (FDM) made from recycled and wood-filled polymer resins. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2024, vol. 82, pp. 69–79. DOI: 10.1007/s00107-023-01994-9.
13. Wang Y., Zhu W., Wan B. et al. Hygrothermal ageing behavior and mechanism of carbon nanofibers modified flax fiber-reinforced epoxy laminates. *Composites, Part A*, 2021, vol. 140, art. 106142. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.106142.
14. Startsev V.O., Frolov A.S. Influence of climatic influence on color characteristics of paint and varnish coatings. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2015, no. 3, pp. 16–18.
15. Skrovanec D.J., Schoff C.K. Thermal mechanical analysis of organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 1988, vol. 16, pp. 135–163. DOI: 10.1016/0033-0655(88)80011-6.

16. Johnson B.W., McIntyre R. Analysis of test methods for UV durability predictions of polymer coatings. *Progress in Organic Coatings*, 1996, vol. 27, pp. 95–106. DOI: 10.1016/0300-9440(94)00525-7.
17. Perrin F.X., Merlatti C., Aragon E., Margaillan A. Degradation study of polymer coating: Improvement in coating weatherability testing and coating failure prediction. *Progress in Organic Coatings*, 2009, vol. 64, pp. 466–473.
18. Osterhold M., Glöckner P. Influence of weathering on physical properties of clear coats. *Progress in Organic Coatings*, 2001, vol. 41, pp. 177–182. DOI: 10.1016/S0300-9440(01)00152-7.
19. Barbosa A.P.C., Fulco A.P.P., Guerra E.S.S. et al. Accelerated aging effects on carbon fiber/epoxy composites. *Composites, Part B*, 2017, vol. 110, pp. 298–306. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.004.
20. Kutsevich K.E., Dementeva L.A., Lukina N.F. Properties and application of polymer composite materials based on glue prepregs. *Trudy VIAM*, 2016, no. 8, paper no. 7. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 07, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-7-7.
21. Semenova L.V., Nefedov N.I., Belova M.V., Laptev A.B. Systems of paint coatings for helicopter equipment. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 4 (49), pp. 56–61. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61.
22. Startsev O.V., Bolonin A.B., Vapirov Yu.M. et al. Improving the viscoelastic properties of acrylic enamel AC-1115. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 1986, no. 4, pp. 16–18.
23. Startsev V.O., Lebedev M.P., Frolov A.S. Measuring surface relief indicators in the study of aging and corrosion of materials. 1. Russian and foreign standards. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2018, no. 6, pp. 32–38.
24. Startsev O.V., Vapirov Yu.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of glass-transition temperatures for epoxy polymers obtained by methods of thermal analysis. *Mechanics of Composite Materials*, 2020, vol. 56, pp. 227–240. DOI: 10.1007/s11029-020-09875-5.
25. Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical aging of epoxy polymers and their composites. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 2011, vol. 49, pp. 1695–1716. DOI: 10.1002/polb.22384.

Информация об авторах

Старцев Олег Владимирович, старший научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru; и. о. директора ИФТПС СО РАН, administration@iptpn.ysn.ru

Коваль Татьяна Васильевна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кротов Анатолий Сергеевич, старший научный сотрудник, к.ф.-м.н., ИФТПС СО РАН, e-mail: administration@iptpn.ysn.ru

Двирная Елена Вячеславовна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Велигодский Илья Михайлович, старший научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Oleg V. Startsev, Senior Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM; Acting Director, V.P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North, SB RAS Federal state Budgetary Institution of Science, administration@iptpn.ysn.ru

Tatiana V. Koval, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anatoliy S. Krotov, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Phys. & Math.), V.P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North, SB RAS Federal state Budgetary Institution of Science, administration@iptpn.ysn.ru

Elena V. Dvirnaya, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ilya M. Veligodsky, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 29.08.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 11.09.2024.
The article was submitted 29.08.2024; approved and accepted for publication after reviewing 11.09.2024.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



- 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 НИЦ «Курчатовский институт» – 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, Росаккредитацией, 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.



национальная
система
аккредитации
инфраструктура
доверия



SAFRAN
Snecma



Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

Геленджикский центр климатических
испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова –
НИЦ «Курчатовский институт»



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 по специальным материалам ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



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

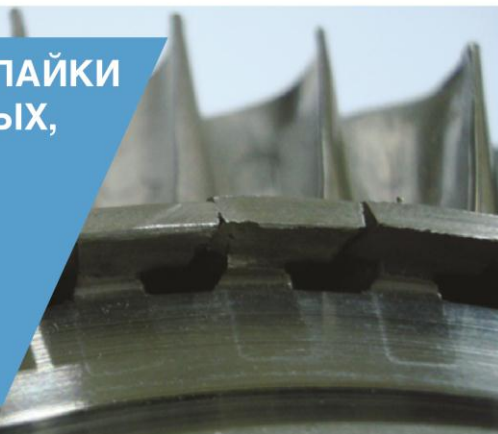
на правах рекламы

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



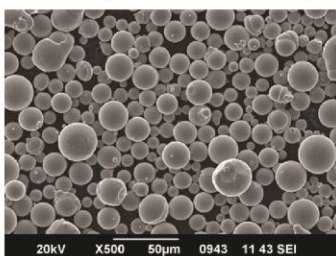
ПАЙКА КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕМОНТ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ ПАЙКИ

РАЗРАБОТКА ПРИПОЕВ И ТЕХНОЛОГИЙ ПАЙКИ
НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ, ТИТАНОВЫХ,
МЕДНЫХ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ
В ОДНОИМЕННОМ И РАЗНОИМЕННОМ
СОЧЕТАНИЯХ, ТЕХНОЛОГИЙ ПАЙКИ
РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И СЛОЖНЫХ
КОНСТРУКЦИЙ.

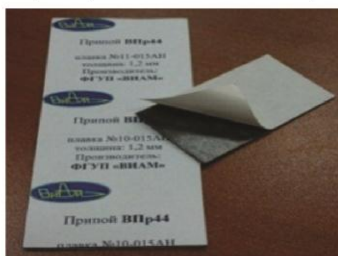


ТЕХНОЛОГИИ ПАЙКИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ И РЕМОНТЕ ГТД: НИКЕЛЕВЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ И ТИТАНОВЫЕ ПРИПОИ:

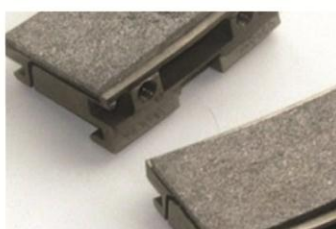
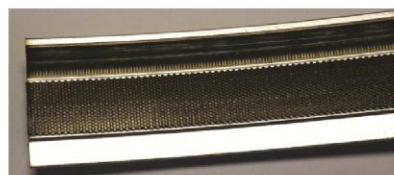
- прочность паяных соединений на уровне 0,7–0,95 от прочности соединяемых материалов;
- совмещение режима пайки с режимом термообработки основного материала.



- сферическая форма гранул;
- низкое содержание кислорода (менее 0,010%).



- Припой на органическом связующем
в виде самоклеящихся лент:
- срок хранения 12 месяцев;
 - толщина – от 0,5 до 5 мм;
 - надежная фиксация на изделии.



НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРИПОИ:

- прочность паяных соединений в 1,5–2,5 раза выше по сравнению с оловянно-свинцовыми припоями;
- коррозионная стойкость в 2–4 раза выше по сравнению с оловянно-свинцовыми припоями.

МЫ СЕРИЙНО ПРОИЗВОДИМ И ПОСТАВЛЯЕМ ПРИПОИ МАРОК:

- титановые – ВПр16, ВПр28;
- никелевые – ВПр7, ВПр11, ВПр24, ВПр27, ВПр36, ВПр42, ВПр44, ВПр50;
- низкотемпературные – ВПр35, ВПр40;
- медно-никелевые – ВПр1, ВПр4.



СВАРКА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕМОНТ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ СВАРКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВАРИВАЕМОСТИ
АЛЮМИНИЕВЫХ, НИКЕЛЕВЫХ,
ТИТАНОВЫХ, МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ
И СТАЛЕЙ, РАЗРАБОТКА
СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
СВАРКИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ
ДОСТИЖЕНИЕ ВЫСОКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЯ.



Комплекс электронно-лучевой
сварки на базе установки
АЭЛТК-11-486

5 000 образцов
в год
до 1 000 валов
в год



до 5 000
типовых образцов
в год

Роботизированный технологический
комплекс лазерной гибридной
сварки Laser Weld 8R60

Комплекс дуговой сварки
на базе EWM415

до 2 000 образцов
в год



до 1 500 образцов
в год

Ротационная сварка
трением

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку технологий сварки плавлением (автоматическая аргоно-дуговая сварка (ААрдЭС), лазерная сварка (ЛС), электронно-лучевая сварка (ЭЛС), гибридная сварка (ГС) и др.) современных конструкционных материалов;
- разработку технологий сварки в твердой фазе: сварка трением с перемешиванием (СТП), ротационная сварка трением (РСТ), полуфабрикатов из алюминиевых, никелевых, титановых сплавов и сталей;
- разработку технологий ремонта деталей методом сварки;
- трансфер технологий для различных отраслей промышленности.

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.ru



СОПЛА ДЛЯ РАСПЫЛЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ И КЕРАМИЧЕСКИЕ ЭМИТТЕРЫ

ВЫПУСКАЮТСЯ КЕРАМИЧЕСКИЕ СОПЛА
ШИРОКОГО РЯДА ТИПОРАЗМЕРОВ,
ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ
РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ,
И КЕРАМИЧЕСКИЕ ЭМИТТЕРЫ ДЛЯ
ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССОВ
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ

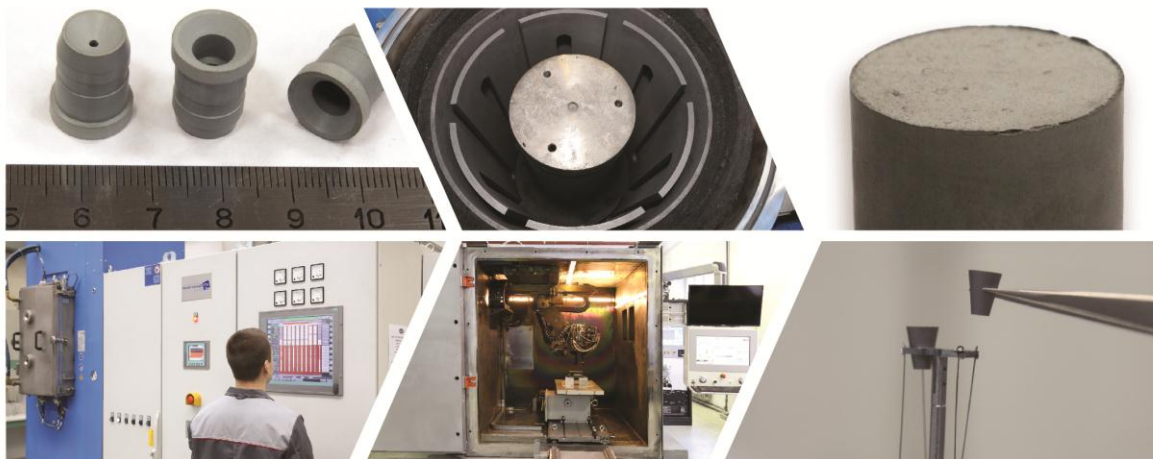
Производственные
мощности

130 кг

керамического композиционного
материала в год

5000 шт. сопел в год

1 500 – 2 000 шт. катодов в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку составов и технологий изготовления керамических материалов конструкционного и функционального назначения;
- керамический композиционный материал ВМК-17;
- сопла из ВМК-17 диаметром от 12 до 36 мм и высотой от 16 до 90 мм;
- керамические эмиттеры 4,7 мм и толщиной 1,5 мм;
- керамические эмиттеры диаметром 6,0 мм и толщиной 1,5 мм;
- керамические эмиттеры сложной формы по чертежам заказчика.

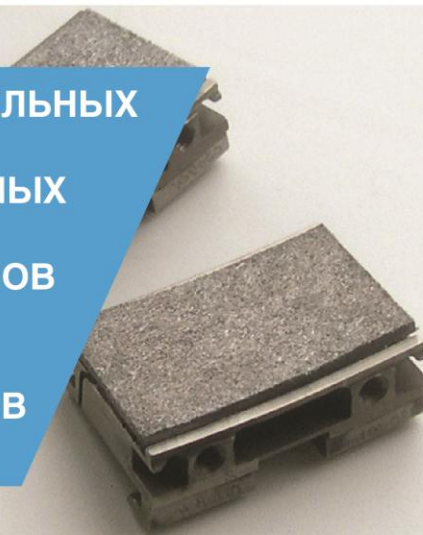
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

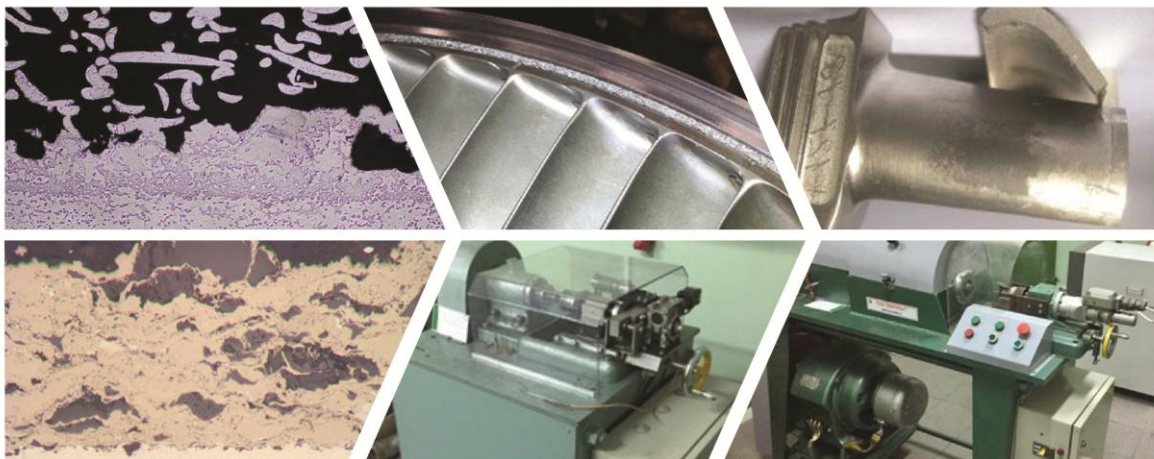
E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

УПЛОТНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ ГТД

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ ГТД – ИСТИРАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТАТОРНЫХ ДЕТАЛЕЙ КОМПРЕССОРА И ТУРБИНЫ, АБРАЗИВНО-ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОРЦОВ РАБОЧИХ ЛОПАТОК. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ТРЕНИЯ.



- разработка и исследование эксплуатационных свойств уплотнительных материалов проточной части ГТД – истираемых материалов для статорных деталей компрессора и турбины, абразивно-износостойких материалов для торцов рабочих лопаток;
- разработка уплотнительных материалов и технологий их нанесения на детали ГТД;
- изготовление опытных партий истираемых уплотнительных элементов на основе металлических волокон;
- исследование эксплуатационных характеристик уплотнительных материалов проточной части (проведение комплекса исследований и испытаний, позволяющих дать оценку эффективности применения истираемых и абразивно-износостойких материалов турбины и компрессора ГТД).



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку уплотнительных материалов по техническому заданию;
- проведение исследований эксплуатационных характеристик уплотнительных материалов с выдачей заключения;
- совместные работы по опробованию новых уплотнительных материалов в изделиях заказчика.



УЛЬЯНОВСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

ОДНО ИЗ ВЕДУЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ УЛЬЯНОВСКОЙ
ОБЛАСТИ ПО РАЗРАБОТКЕ ИННОВАЦИОННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ.

ПРОИЗВОДИТ ПОЛУФАБРИКАТЫ И ИЗДЕЛИЯ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ.



Производственные
мощности:

40 т	растворных связующих в год	25 т	расплавных связующих в год	100 м ²	формообразующих оснасток
50 000	пог.м	препрегов на основе растворных связующих	30 000	шт	листов стекло- и оргопластиков
500 000	пог.м	клеевых препрегов марки КМКС	350 000	пог.м	препреги нового поколения
1 200	шт	заготовок панелей пола	20 т	заготовок изделий из ПКМ	

УНТЦ выпускает широкую номенклатуру материалов, полуфабрикатов и изделий из ПКМ на высоком научно-техническом уровне.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- клеевые препреги;
- препреги на основе расплавных связующих;
- клеевые пленки;
- заготовки панелей пола;
- заготовки обтекателей;
- заготовки гибких и жестких патрубков для СКВ ЛА;
- процессинг изготовления продукции на основе давальческих материалов;
- препреги на основе стеклотканей и полимерных связующих;
- препреги на основе углеродных тканей;
- полимерные связующие;
- листовой органопластик;
- формообразующие оснастки из ПКМ;
- листовой органопластик
- изделия из ПКМ по согласованию с заказчиком;
- дополнительное профессиональное образование «Технология ремонта изделий из ПКМ».

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.ru; untc.viam.ru





ВОСКРЕСЕНСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ВИАМ – НИИ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

УНИКАЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР ПО ОБРАБОТКЕ БЕРИЛЛИЯ И БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ, С ЗАМКНУТЫМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ЦИКЛОМ ПРОИЗВОДСТВА.

НА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЩАДЯХ 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



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- 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

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





ГЕЛЕНДЖИКСКИЙ ЦЕНТР КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ВИАМ ИМ. Г.В. АКИМОВА – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

ЕДИНСТВЕННЫЙ В РФ ЦЕНТР КЛИМАТИЧЕСКИХ
ИСПЫТАНИЙ, АККРЕДИТОВАННЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫМ
АГЕНТСТВОМ ВОЗДУШНОГО ТРАНСПОРТА
(РОСАВИАЦИЯ), ВХОДЯЩИЙ
В МЕЖДУНАРОДНУЮ СЕТЬ СТАНЦИЙ
КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ
ATLAS MATERIAL TESTING TECHNOLOGY LLC.



Основные
показатели:

2118 м²

площадь лабораторно-
исследовательского
корпуса

>100

единиц испытательного
и исследовательского
оборудования

1100 м²

площадь атмосферного
испытательного полигона

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

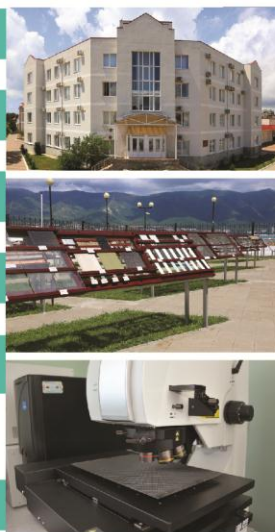


Площадка для испытаний
узлов и конструкций –
288 м²



Испытания при совместном воздействии
климатических факторов,
статических и циклических нагрузок

Метеостанция,
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

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- 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.ru; gcki.viam.ru



ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

1. Рукопись предоставляется в Редакционно-издательский отдел НИЦ «Курчатовский институт» – 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