



ISSN 2713-0193

# Авиационные

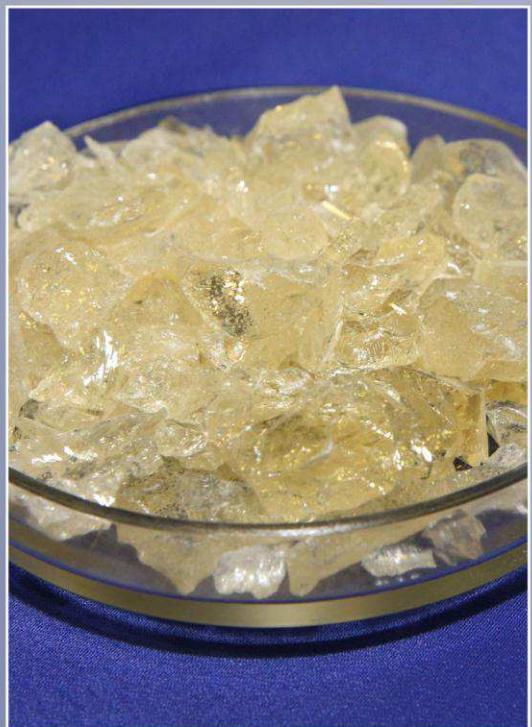
МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

научно - технический журнал

№3 (64)  
2021

№3 (64) 2021

АВИАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ



Жаропрочные  
и конструкционные  
материалы



Металлические  
и неметаллические  
композиционные  
материалы

Защитные  
и функциональные  
материалы  
и покрытия



[www.viam.ru](http://www.viam.ru)

Ресурсные  
и климатические  
испытания  
материалов





# Авиационные МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

научно-технический журнал

ПЕРИОДИЧНОСТЬ 4 ВЫПУСКА В ГОД

№ 3 (64) сентябрь 2021

**Учредитель периодического издания**  
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

**Редакционный совет**

**Председатель совета – главный редактор**  
Каблов Е.Н. академик РАН, профессор (ВИАМ)

**Заместитель председателя совета – заместитель главного редактора**

Оспенникова О.Г. докт. техн. наук (ВИАМ)

**Члены совета:**

|                 |  |
|-----------------|--|
| Берлин А.А.     | академик РАН, профессор (ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН)                      |
| Габдуллин М.Т.  | канд. физ.-мат. наук (Казахский национальный университет им. аль-Фараби) |
| Гречников Ф.В.  | академик РАН, профессор (Самарский университет)                          |
| Епишин А.И.     | докт. физ.-мат. наук (Берлинский технический университет)                |
| Красовский А.Л. | канд. хим. наук (Dow Chemical Company)                                   |
| Кульков А.А.    | докт. техн. наук, профессор (ЦНИИСМ)                                     |
| Ломберг Б.С.    | докт. техн. наук (ВИАМ)  |
| Марковцев В.А.  | докт. техн. наук (Ульяновский НИАТ)                                      |
| Постнов В.И.    | докт. техн. наук (ВИАМ)  |
| Славин А.В.     | докт. техн. наук (ВИАМ)  |
| Шмотин Ю.Н.     | докт. техн. наук (ОДК)   |

**Аграфенина Е.А.** ответственный секретарь (ВИАМ)

**Издатель**  
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17  
Тел.: +7 (499) 261-86-77; факс: +7 (499) 267-86-09  
Эл. почта: admin@viam.ru; сайт: www.viam.ru

**Редакция:**  
редакторы – Е.А. Аграфенина, Ю.В. Коломиец;  
корректор – И.С. Туманова; верстка – М.С. Закржеевская

Ответственный за выпуск – В.Г. Дворяшин

**Адрес редакции:**  
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, 17  
Тел.: +7 (499) 263-87-37; +7 (499) 263-87-18; факс: +7 (499) 267-86-09  
Эл. почта: journal@viam.ru; сайт: www.journal.viam.ru

Свидетельство о регистрации средства массовой информации  
Эл № ФС77-79717 от 07.12.2020.

Журнал включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук, научометрическую базу РИНЦ (Российский индекс научного цитирования), реферативно-информационную базу RSCI (Russian Science Citation Index на платформе Web of Science). Журнал входит в Международную ассоциацию издателей (PILA – Publishers International Linking Association) и участвует в проекте CrossRef. Всем статьям, публикуемым в журнале, присваиваются индексы DOI (Digital Object Identifier). Полные тексты статей с 2005 по 2018 год находятся в открытом доступе на официальном сайте журнала [www.journal.viam.ru](http://www.journal.viam.ru) в разделе «Архив журнала». Полные тексты статей журнала текущего года доступны при оформлении коммерческого доступа к изданию. При использовании материалов в любой форме ссылка на журнал «Авиационные материалы и технологии» обязательна.

**СОДЕРЖАНИЕ****Жаропрочные сплавы и стали**

- |  |    |
|--|----|
| <b>Мазалов П.Б., Сухов Д.И., Сульянова Е.А., Мазалов И.С.</b>  | 3  |
| Жаропрочные сплавы на основе кобальта  |    |
| <b>Мин П.Г., Вадеев В.Е., Крамер В.В.</b>  | 11 |
| Разработка нового жаропрочного никелевого сплава ВЖМ200 и технологии его производства для литья методом направленной кристаллизации рабочих лопаток перспективных двигателей |    |

**Легкие сплавы**

- |  |    |
|--|----|
| <b>Щетинина Н.Д., Кузнецова П.Е., Дынин Н.В., Селиванов А.А.</b>                                       | 19 |
| Сплавы на основе алюминия с добавками скандия и циркония в аддитивном производстве (обзор)             |    |
| <b>Серебренникова Н.Ю., Нефедова Ю.Н., Селиванов А.А., Коваленко А.В., Огурцов П.С., Соловьев В.А.</b> | 35 |
| Автоклавное формование обшивок нижней панели крыла из плит сплава 1441                                 |    |

**Полимерные материалы**

- |   |    |
|---|----|
| <b>Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Мельников А.А., Антуффеева Н.В., Гусева М.А., Браеая Н.М., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Жарков И.В., Лобанов М.В.</b>  | 45 |
| Синтез и исследование сополимеров этилена с гексеном-1, модифицированных аппретированными нановолокнами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (нафен), с повышенной стойкостью к термоокислительной деструкции |    |

**Композиционные материалы**

- |   |     |
|---|-----|
| <b>Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Большаякова А.Н., Ефимочкин И.Ю., Щербаков Е.М.</b>   | 58  |
| Ниобий, армированный волокнами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Часть 1. Двухкомпонентные композиции  |     |
| <b>Соколов А.В., Дейнега Г.И., Кузьмина Н.А., Кузьмина И.Г.</b>   | 78  |
| Структурно-механические свойства композиционного материала на основе частично стабилизированного диоксида циркония, допированного алюмомагнезиальной шпинелью |     |
| <b>Королев Д.В., Столянков Ю.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Бахметьев М.В., Дворецкая Е.В., Коплак О.В., Моргунов Р.Б.</b>                                 | 86  |
| Магнитные свойства и полосовые домены в микрополосках PrDyFeCoB   |     |
| <b>Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Максимов В.Г., Самородова О.Н.</b>  | 94  |
| Оксидное волокно с покрытием карбида кремния для создания композиционных материалов   |     |
| <b>Сидорина А.И.</b>  | 105 |
| Мультиаксиальные углеродные ткани в изделиях авиационной техники (обзор)  |     |
| <b>Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В.</b>  | 117 |
| Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор). Часть 2. Автоматизированная выкладка волокон (AFP)                                    |     |

**Испытания материалов**

- |   |     |
|---|-----|
| <b>Хорова Е.А., Третьякова Н.А., Вакулов Н.В.</b>           | 128 |
| Исследование стойкости резин к воздействию плесневых грибов |     |



PUBLICATION FREQUENCY – QUARTERLY

№ 3 (64) September 2021

**Founder**

FSUE «VIAM» SSC of RF

**Editorial board****Chairman of the Board – Editor-in-Chief**

Kablov E.N. Academician of RAS, Professor (VIAM)

**Vice-chairmen of the Board – Deputy Editor-in-Chief**

Ospennikova O.G. Doctor of Sciences (Tech.) (VIAM)

**Members of the Board:**

|                 |  |
|-----------------|--|
| Berlin A.A.     | Academician of RAS, Professor (Semenov Institute of Chemical Physics of RAS) |
| Gabdullin M.T.  | Candidate of Sciences (Phys. & Math.) (Al-Farabi Kazakh National University) |
| Grechnikov F.V. | Academician of RAS, Professor (Samara University)                            |
| Epishin A.I.    | Doctor of Sciences (Phys. & Math.) (Technical University of Berlin)          |
| Krasovskiy A.L. | Candidate of Sciences (Chem.) (Dow Chemical Company)                         |
| Kulkov A.A.     | Doctor of Sciences (Tech.), Professor (CRISM)                                |
| Lomberg B.S.    | Doctor of Sciences (Tech.) (VIAM)  |
| Markovtsev V.A. | Doctor of Sciences (Tech.) (Ulyanovsk NIAT)                                  |
| Postnov V.I.    | Doctor of Sciences (Tech.) (VIAM)  |
| Slavin A.V.     | Doctor of Sciences (Tech.) (VIAM)  |
| Shmotin Yu.N.   | Doctor of Sciences (Tech.) (UEC)   |
| Agrafenina E.A. | Executive Secretary (VIAM)   |

**Publisher**

FSUE «VIAM» SSC of RF

17, Radio str., Moscow, 105005, Russia  
 Phone: +7 (499) 261-86-77; fax: +7 (499) 267-86-09  
 E-mail: admin@viam.ru; web: www.viam.ru

**Editorial Staff:**

editors – E.A. Agrafenina, Ju.V. Kolomiets;  
 proofreader – I.S. Tumanova; make-up – M.S. Zakrzhevskaya

Responsible for issue – V.G. Dvoryashin

**Editorial Address:**

17, Radio str., Moscow, 105005, Russia  
 Phone: +7 (499) 261-86-77; fax: +7 (499) 267-86-09  
 E-mail: journal@viam.ru; web: www.journal.viam.ru

The Journal is included in PILA (Publishers International Linking Association) and participates in the project CrossRef. All published in the Journal articles are assigned indexes DOI (Digital Object Identifier).

The Journal is included in the abstract and information base RSCI (Russian Science Citation Index on Web of Science), the scientometric base RISC (Russian Index of Scientific Citing) and in «The List of leading reviewed scientific journals and issues, where the main scientific results of theses for competition for the scientific degrees of Doctor and Candidate of Science have to be published» (approved by the Higher Attestation Commission under the Ministry of Education and Science of the Russian Federation – abbr. VAK in Russian).  
 The content of the Journal since 2005 to 2017 is available in an open access format at the section «Archive» on the official web-site [www.journal.viam.ru](http://www.journal.viam.ru).  
 The content of the Journal of the current year is available registration commercial access.

**CONTENTS****Heat-resistant alloys and steels**

- Mazalov P.B., Suhov D.I., Sulyanova E.A., Mazalov I.S.** 3  
 Heat-resistant cobalt-based alloys  
**Min P.G., Vadеev V.E., Kramer V.V.** The development 11  
 of the new VZhM200 superalloy and the technology of its production for casting of the advanced engines' blades by the directional crystallization

**Light-metal alloys**

- Shchetinina N.D., Kuznetsova P.E., Dynin N.V., Selivanov A.A.** Aluminum alloys with additions of Sc and Zr IN additive manufacturing (review) 19  
**Serebrennikova N.Yu., Nefedova Yu.N., Selivanov A.A., Kovalenko A.V., Ogurtsov P.S., Soloviev V.A.** Autoclave molding of lower wing panel skins from 1441 alloy plates 35

**Polymer materials**

- Kondrashov S.V., Pykhtin A.A., Melnikov A.A., Antyufeyeva N.V., Guseva M.A., Bravaya N.M., Saratovskikh S.L., Panin A.N., Zharkov I.V., Lobanov M.V.** Synthesis and study of copolymers of ethylene with hexene-1, modified with finished nanofibers-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Nafen) with increased resistance to thermal oxidative degradation 45

**Composite materials**

- Kablov E.N., Shchepetanov B.V., Bolshakova A.N., Efimochkin I.Yu., Shcherbakov E.M.** Niobium reinforced by α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers. Part 1. Two-Component Compositions 58  
**Sokolov A.V., Deynega G.I., Kuzmina N.A., Kuzmina I.G.** Structural and mechanical properties of a composite material based on partially stabilized zirconium dioxide doped with magnesium aluminate spinel 78  
**Korolev D.V., Stolyankov Yu.V., Piskorsky V.P., Valiev R.A., Bahmetiev M.V., Dvorezkaya E.V., Koplak O.V., Morgunov R.B.** Magnetic properties and magnetic strip domains in micro stripes PrDyFeCoB 86  
**Babashov V.G., Varrik N.M., Maksimov V.G., Samorodova O.N.** Oxide fiber coated with silicon carbide for producing composite materials 94  
**Sidorina A.I.** Multiaxial carbon fabrics in the products of aviation technology (review) 105  
**Timoshkov P.N., Goncharov V.A., Usacheva M.N., Khrulkov A.V.** The development of automated laying: from the beginning to our days (review). Part 2. Automated Fiber Placement (AFP) 117

**Material tests**

- Khorova E.A., Tretyakova N.A., Vakulov N.V.** Research 128  
 of resistance of rubbers to the exposure of mold fungi

УДК 669.018.44

П.Б. Мазалов<sup>1</sup>, Д.И. Сухов<sup>1</sup>, Е.А. Сульянова<sup>1</sup>, И.С. Мазалов<sup>1</sup>**ЖАРОПРОЧНЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА**

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-3-10

*Сплавы на основе кобальта в деформируемом и литом состоянии широко используются для изготовления различных деталей газотурбинных двигателей и газовых турбин, таких как лопатки и камеры сгорания. Данные сплавы разработаны для повышения жаропрочности благодаря твердорастворному и карбидному упрочнению. Для обеспечения стойкости к окислению и горячей коррозии сплавы на основе кобальта легируют хромом в количестве >15 % (по массе). В последнее время сплавы на основе кобальта также стали применяться и в аддитивном производстве. Рассмотрены особенности строения жаропрочных сплавов на основе кобальта и их применение в различных отраслях промышленности.*

**Ключевые слова:** кобальтовый сплав, твердорастворное упрочнение, карбидное упрочнение, жаропрочность, коррозионная стойкость, аддитивное производство.

P.B. Mazalov<sup>1</sup>, D.I. Suhov<sup>1</sup>, E.A. Sulyanova<sup>1</sup>, I.S. Mazalov<sup>1</sup>**HEAT-RESISTANT COBALT-BASED ALLOYS**

Cobalt-based alloys are widely used for manufacturing of various components of gas turbine engines and gas turbines such as vanes and combustion chambers both in wrought state and as cast parts. They have been designed for improving the heat resistance due to solid solution and carbide-strengthening mechanisms. In order to obtain satisfactory oxidation resistance and hot corrosion resistance cobalt-based alloys are doped with sufficient amount of chromium (above 15 % wt.). Recently additive manufacturing has started to use cobalt-based alloys. The paper considers the features of the structure of high-temperature cobalt-based alloys and their application in various branches of industry.

**Keywords:** cobalt-based alloy, solid-solution hardening, carbide hardening, heat resistance, corrosion resistance, additive manufacturing.

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

**Введение**

Развитие металлургии жаропрочных сплавов способствует созданию все более эффективных газовых турбин [1, 2], материалы для которых разрабатываются в первую очередь для повышения их рабочих температур [3]. Из-за разнообразия агрессивных сред, в которых работает материал, внимание разработчиков сплавов также сосредоточено на проблеме деградации материала вследствие окисления и горячей коррозии [4, 5]. Создаются сплавы, обладающие высокой коррозионной стойкостью.

Сплавы на основе кобальта используются с середины XX в. в производстве различных компонентов, таких как лопатки или камеры сгорания газовых турбин и авиационных двигателей. Повышение прочности при высоких температурах достигается за счет твердорастворного и карбидного упрочняющих механизмов. Значительные добавки

хрома (>20 % (по массе)) обеспечивают хорошую стойкость к окислению и сопротивление горячей коррозии.

Из-за уникальных механизмов упрочнения сплавы на основе никеля [4] стали одними из приоритетных при разработке усовершенствованных материалов для газовых турбин. Кобальт является основным легирующим элементом в данных суперсплавах, поэтому его применение привело к появлению системы легирования, имеющей большое технологическое значение для случаев, связанных с повышенными температурами, горячей коррозией и износом.

Сплавы на основе кобальта обладают более пологой кривой сопротивления ползучести и, следовательно, большей жаропрочностью по сравнению с твердорастворными никелевыми сплавами. Кроме того, они более технологичны, чем жаропрочные сплавы, применяющиеся для изготовления лопаток двигателей по классической технологии литья. Использование кобальтовых сплавов в аддитивных технологиях позволяет получать детали сложной формы без дефектов растрескивания.

В данной работе рассмотрены особенности строения жаропрочных сплавов на основе кобальта и их применение в различных отраслях промышленности.

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

### **Материалы и методы**

Сплавы на основе кобальта разрабатывались для применения в качестве материалов, выдерживающих высокие нагрузки при повышенных температурах [7, 8]. Внимание разработчиков привлекала также проблема деградации материала вследствие окисления и горячей коррозии. Поэтому разработка кобальтовых сплавов велась также в направлении улучшения их коррозионных свойств. Сплавы на основе кобальта обладают высокой технологичностью, благодаря чему они нашли широкое применение в производстве [9].

В таблице приведен состав литых и деформируемых сплавов на основе кобальта [10]. В деформируемых сплавах Haynes-25 и Haynes-188 основной упрочняющий механизм – твердорастворный. Он реализуется путем легирования сплава хромом, вольфрамом и никелем.

**Состав современных сплавов на основе кобальта**

| Сплав       | Содержание элементов, % (по массе) |      |      |     |      |       |     |                         |
|-------------|------------------------------------|------|------|-----|------|-------|-----|-------------------------|
|             | Cr                                 | Ni   | W    | Ta  | C    | B     | Zr  | остальные элементы      |
| X-40        | 26,5                               | 10,5 | 7,5  | –   | 0,50 | 0,010 | –   | –                       |
| X-45        | 26,5                               | 10,5 | 7,5  | –   | 0,75 | 0,010 | –   | –                       |
| FSX-414     | 29,5                               | 10,5 | 7,0  | –   | 0,35 | 0,010 | –   | –                       |
| MAR-M 302   | 21,5                               | –    | 10,0 | 9,0 | 0,85 | 0,005 | 0,2 | –                       |
| MAR-M 509   | 21,5                               | 10,0 | 7,0  | 3,5 | 0,60 | –     | 0,5 | 0,2 Ti                  |
| Haynes-25   | 20,0                               | 10,0 | 15,0 | –   | 0,10 | –     | –   | 1,5 Mn                  |
| Haynes-188  | 25,5                               | 22,0 | 15,0 | –   | 0,08 | –     | –   | 0,2 Si; 0,08 La         |
| AiResist 13 | 21,0                               | 1,0  | 11,0 | –   | 0,45 | –     | –   | 3,5 Al                  |
| Inconel 783 | 3,0                                | 28,0 | –    | –   | 0,03 | 0,010 | –   | 25,0 Fe; 5,5 Al; 3,0 Nb |

Кобальт при температуре ~420 °С [11] претерпевает полиморфный переход из низкотемпературной гексагональной модификации в высокотемпературную кубическую. Реальная структура кобальта при температуре <420 °С представляет собой смесь кубической и гексагональной форм [12, 13]. Зарегистрировать данный полиморфный переход в реальных конструкционных сплавах затруднительно, поскольку он растянут во времени и компенсирован легирующими элементами. Ввиду наличия дефектов упаковки кобальтовые сплавы имеют высокие твердость и прочность.

Углерод в кобальтовых сплавах в количестве от 0,25 до 1 % (по массе) способствует образованию карбидов, что также обеспечивает упрочнение материала. Карбидная сетка, образующаяся при затвердевании сплава, достаточно стабильна и обеспечивает прочность при высоких температурах. В сплавах X-40 и MAR-M 509 наличие карбидной сетки улучшает механические свойства в средней области температур, но ухудшает сопротивление ползучести при высоких температурах [14]. Карбидная сетка у границ зерен предотвращает их смещение и обеспечивает упрочнение в сплавах типа MAR-M509. Карбиды также имеют важное значение для стойкости сплава к окислению.

Хотя упрочнение кобальтовых сплавов интерметаллидной γ'-фазой не находит практического применения по причине ее нестабильности при высоких температурах, в настоящее время продолжаются разработки сплавов на основе кобальта данного типа [15–17].

Хром в кобальтовых сплавах обеспечивает стойкость к сульфидно-оксидной коррозии, является карбиообразователем ( $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ ) и участвует в образовании матричной интерметаллидной γ-фазы. Хром – основной элемент, обеспечивающий коррозионные свойства кобальтовых сплавов, образуя на поверхности барьерный оксидный ( $Cr_2O_3$ ) или шпинельный ( $MCrO_4$ ) слои. Алюминий в качестве антиоксиданта использовался в сплаве AiResist 13 [18], обеспечивая коррозионную стойкость благодаря образованию оксида  $Al_2O_3$  и шпинели  $MAI_2O_4$ . Однако алюминий редко встречается в коммерческих кобальтовых сплавах.

Никель стабилизирует кубическую решетку в кобальте и образует матричную твердорастворную γ-фазу. Вольфрам и молибден, как и никель, обеспечивают твердорастворное упрочнение и являются карбиообразователями ( $M_6C$ ,  $MC$ ). Тантал и титан также участвуют в твердорастворном упрочнении и образуют карбиды типа  $MC$ . Для улучшения стойкости к окислению в кобальтовые сплавы добавляют алюминий, иттрий и лантан. Цирконий и бор упрочняют границы зерен благодаря формированию в них мелкодисперсных частиц карбидов и боридов, а углерод участвует в образовании карбидов  $MC$ ,  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$  [19, 20].

В последние годы возникло новое направление развития кобальтовых сплавов, связанное с изменением их системы легирования. Для улучшения высокотемпературных свойств кобальтовых сплавов в них стали добавлять тугоплавкие элементы, такие как Re, Ta, W, Mo. Это приводит к повышению жаропрочности, сопротивления ползучести, улучшению коррозионных свойств кобальтовых сплавов и их стойкости к окислению [21]. Рений сдерживает движение дислокаций, образуя мелкие кластеры, которые действуют как препятствие во время испытаний на ползучесть. Добавление рения существенно улучшает сопротивление ползучести суперсплавов. Однако избыточное количество добавляемых рения и tantalа увеличивает хрупкость материала и вызывает образование топологически плотноупакованных фаз, образующихся в материале при высоких нагрузках и температурах.

В настоящее время проводится много исследований структуры кобальтовых сплавов, легированных тугоплавкими элементами. Фазовый переход кобальтовой твердорастворной матрицы в борсодержащем сплаве состава (в % (атомн.)) Co–17Re–23Cr

из гексагональной формы в кубическую изучен *in situ*-методом дифракции нейтронов при температуре до 1500 °С [22]. Установлено, что увеличение количества бора до 1000 ppm понижает температуру, при которой происходит выделение Со и Cr из твердорастворной матрицы. В результате изменяется состав матрицы вблизи границы раздела фаз, что приводит к образованию в ней при высоких температурах вторичной и третичной фаз с гексагональной структурой. Новые фазы идентифицированы по параметрам решетки.

Микроструктура сплавов составов (в % (атомн.)) Со–17Re–23Cr–2,6С и Со–17Re–23Cr–1,2Ta–2,6С изучена методом сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии [23]. Упрочнение в данных сплавах достигается образованием карбидов хрома и/или вольфрама. Определение состава карбидов проведено методом атомно-зондовой томографии. Карбиды хрома и тантала, являющиеся упрочнителями в данных сплавах, присутствуют в них как в виде частиц нанометрового размера, так и в виде крупных частиц порядка микрометра. Изучена кристаллическая структура исследуемых сплавов [23]. Показано, что оба типа карбидов устойчивы при температуре до 1000 °С. После длительного старения при температуре 1200 °С карбиды тантала более стабильны, чем карбиды хрома.

Жаропрочные сплавы системы Со–Re рассматриваются в качестве альтернативы кобальтовым и никелевым сплавам [24]. Легирование рением увеличивает температуру плавления кобальтовых сплавов [25], и они дополняют никелевые суперсплавы при сверхвысоких рабочих температурах. В отличие от никелевых сплавов с ( $\gamma+\gamma'$ )-структурой, сплавы системы Со–Re имеют сложную микроструктуру со множеством различных фаз разнообразной морфологии. Карбиды типа МС являются главными упрочнителями в данных сплавах, а хром и кремний отвечают за стойкость к окислению.

### Результаты и обсуждение

Для большинства кобальтовых сплавов (см. таблицу) основным легирующим элементом, используемым для улучшения коррозионной стойкости, является хром. Сплавов, таких как AiResist 13 [26], в которых повышение стойкости к окислению обеспечивается легированием алюминием, существенно меньше.

Чистый никель имеет более низкие скорости окисления, чем кобальт, благодаря более низкой скорости самодиффузии [27]. Однако сплавы системы Со–Cr эквивалентны по стойкости к окислению, а в некоторых случаях превосходят по данному свойству сплавы системы Ni–Cr. При взаимодействии со средой окисления на поверхности материала образуются шпинельные ( $MCr_2O_4$ ) или оксидные ( $CoO$ ,  $Cr_2O_3$ ) барьера, которые препятствуют окислению основного материала. Чистый СоO является металлофильным полупроводником р-типа, и даже небольшие добавки более высоковалентного элемента хрома увеличивают скорость окисления [27]. Аналогичным образом ведет себя и никель [28].

Низкие коэффициенты самодиффузии кремния и алюминия в соответствующих оксидах оправдывают использование этих элементов в качестве легирующих добавок в кобальтовых сплавах для улучшения их коррозионной стойкости благодаря образованию на поверхности сплава оксидов  $SiO_2$  или  $Al_2O_3$ . Защитные слои  $Al_2O_3$  широко используются во многих системах покрытий для большинства суперсплавов на основе никеля. Легирование алюминием часто используется в покрытиях типа M–Cr–Al. Одновременное легирование хромом и алюминием повышает стойкость кобальта к окислению за счет образования внутреннего слоя  $Al_2O_3$ , примыкающего к металлу, и внешнего слоя  $Cr_2O_3$  [28]. Стабильное образование оксидного слоя  $Al_2O_3$  на поверхности материала происходит только в том случае, если содержание алюминия превышает минимальное значение, ниже которого наблюдается внутреннее окисление.

Добавление в сплав системы Co–Cr тантала также повышает его стойкость к окислению. В процессе окисления тантал удаляется из внешнего слоя CoO и диффундирует в богатый хромом оксидный слой, граничащий с металлом [28]. В коммерческих сплавах MAR-M 509 и MAR-M 302 хорошая стойкость к окислению обеспечивается именно благодаря присутствию в них тантала [29].

Добавки молибдена в сплавы системы Co–Cr эффективны для повышения коррозионной стойкости при температуре до 1000 °C [30]. Вольфрам, использующийся в сплавах на основе кобальта в качестве упрочняющего компонента, участвующего в твердорастворном упрочнении материала, и в качестве карбидообразователя, не вносит заметный вклад в коррозионную стойкость.

Известно, что добавки редкоземельных элементов в небольших количествах повышают адгезию оксидных слоев в суперсплавах, особенно при циклической нагрузке. Церий или иттрий в сплавах составов (в % (атомн.)) Co–10Cr и Co–30Cr не оказывают существенного влияния на стойкость к коррозии [31]. Тем не менее редкоземельные элементы добавляют в сплавы на основе кобальта (лантан – в сплав Haynes-188, иттрий – в сплав FSX-418), поскольку они предотвращают разрыв оксидного слоя.

Скорость сульфидно-оксидной коррозии кобальта [32] значительно меньше, чем для никеля или железа. Добавление хрома в кобальт приводит к резкому снижению скорости сульфидной коррозии в H<sub>2</sub>S. Из большого числа легирующих элементов только алюминий оказывает негативное влияние на стойкость к сульфидной коррозии, улучшая кинетику сульфидирования сплавов системы Co–Cr в H<sub>2</sub>S. Сплавы FSX-414 и FSX-418 специально разработаны с высоким содержанием хрома для улучшенной стойкости к сульфидной коррозии.

Хром также является основным элементом, обеспечивающим повышенную стойкость кобальтовых сплавов к горячей коррозии. Хром, алюминий, tantal и иттрий оказывают положительное влияние на стойкость к горячей коррозии, а молибден и вольфрам – негативное [32].

Новые экспериментальные сплавы системы Co–Re также имеют хорошую стойкость к окислению [33]. Некоторые двойные, тройные и четверные сплавы системы Co–Re–Cr–C использованы в качестве модельных для определения вклада каждого легирующего элемента в стойкость к окислению сплава. Свойства современных сплавов системы Co–Re, содержащих 23 и 30 % (атомн.) Cr, близки к свойствам двойных сплавов системы Co–Cr с соответствующим содержанием хрома. Окалина является многослойной и состоит из внешнего твердого слоя CoO, пористого смешанного оксидного слоя, содержащего оксид хрома и шпинель системы Co–Cr, и слоя Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Двойной сплав системы Co–Re отличается от сплава системы Co–Cr по стойкости к окислению, поскольку в нем образуется монолитный слой окалины CoO. Однако Re в комбинации с хромом формирует γ-фазу системы Cr–Re, которая окисляется гораздо быстрее по сравнению с хромовой матрицей. Углерод связывает часть хрома с образованием карбидов типа Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Однако эти карбиды нестабильны при 1000 °C и растворяются со временем. Поэтому углерод в сплавах системы Co–Re имеет небольшое значение для стойкости сплава к окислению. В целом увеличение содержания хрома в сплавах повышает их стойкость к окислению.

В России в настоящее время ведутся разработки новых жаропрочных сплавов на основе кобальта для применения их в аддитивных технологиях [34]. Свойства данных сплавов, получаемых современными методами аддитивных технологий, активно исследуются как в России [35], так и за рубежом [36, 37]. Разработка материалов нового поколения с высоким комплексом физико-химических показателей для использования в аддитивном производстве совместно с отработкой технологии изготовления особо ответственных конструктивных элементов достаточно перспективно.

### Заключения

Сплавы на основе кобальта упрочнены по твердорастворному принципу, содержат по границам зерен эвтектические карбиды типа  $M_7C_3$  и мелкодисперсные карбиды типа  $M_{23}C_6$  и  $MC$  (в танталсодержащих сплавах) внутри зерен. Границы зерен упрочнены бором и цирконием. Благодаря нескольким механизмам упрочнения такие сплавы обладают хорошим сопротивлением ползучести при высоких температурах, хорошим сопротивлением усталости и высокой стойкостью к окислению. Общей особенностью кобальтовых сплавов является их износстойкость, используемая не только в ряде коммерческих сплавов системы  $Co-Cr-W-C$ , но и в сплавах на основе кобальта для газовых турбин. Износстойкость также обеспечивается твердорастворным упрочнением и тенденцией к переходу твердого раствора на основе кобальта из кубической формы в гексагональную. Жаропрочные сплавы на основе кобальта широко используются для изготовления различных деталей газотурбинных двигателей и газовых турбин, таких как лопатки и камеры сгорания. Кобальтовые сплавы используются в деформированном и литом состояниях, а также изготавливаются методами аддитивных технологий.

### Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С., Сидоров В.В. Приоритетные направления развития технологий производства жаропрочных материалов для авиационного двигателестроения // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. № 3. С. 47–54.
2. Каблов Е.Н., Летников М.Н., Оспенникова О.Г., Бакрадзе М.М., Шестакова А.А. Особенности формирования частиц упрочняющей  $\gamma'$ -фазы в процессе старения высоколегированного жаропрочного деформируемого никелевого сплава ВЖ175-ИД // Труды ВИАМ. 2019. № 9 (81). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-3-14.
3. Неруш С.В., Евгенов А.Г. Исследование мелкодисперсного металлического порошка жаропрочного сплава марки ЭП648-ВИ применительно к лазерной LMD-наплавке, а также оценка качества наплавки порошкового материала на никелевой основе на рабочие лопатки ТВД // Труды ВИАМ. 2014. № 3. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-3-1-1.
4. Раевских А.Н., Чабина Е.Б., Петрушин Н.В., Филонова Е.В. Исследование структурно-фазовых изменений на границе между монокристаллической подложкой и сплавом ЖС32-ВИ, полученным селективным лазерным сплавлением, после воздействия высоких температур и напряжений // Труды ВИАМ. 2019. № 1 (73). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-3-12.
5. Назаркин Р.М., Петрушин Н.В., Рогалев А.М. Структурно-фазовые характеристики сплава ЖС32-ВИ, полученного методами направленной кристаллизации, гранульной металлургии и селективного лазерного сплавления // Труды ВИАМ. 2017. № 2 (50). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-2-2.
6. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
7. Sims C.T., Stoloff N.S., Hagel W.C. Superalloys II. N.Y.: John Wiley and Sons, 1987. 384 p.
8. Howes M.A.H. Additional Thermal Fatigue Data on Nickel and Co-based Superalloys: NASA Final Report. IIT Research Institute, 1973. 75 p.
9. Deshpande S. A Review on Appropriateness of Cobalt based Alloys and Super Alloys for Machining // International Journal of Engineering Research & Technology. 2019. Vol. 8. Is. 01. P. 267–269.
10. Coutsoradis D., Davin A., Lamberigts M. Cobalt-based Superalloys for Applications in Gas Turbines // Materials Science and Engineering. 1987. Vol. 88. P. 11–19.

11. Nishizawa T., Ishida K. The Co–Ni (Cobalt–Nickel) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1983. Vol. 4. No. 4. P. 390–395. DOI: 10.1038/s41598-017-03877-5.
12. Wilson A.J.C. Imperfections in the Structure of Cobalt. II. Mathematical Treatment of Proposed Structure Proceedings of the Royal Society of London // Mathematical and Physical Sciences. Series A. 1942. Vol. 180. No. 982. P. 277–285.
13. Lizárraga R., Pan F., Bergqvist L. et al. First Principles Theory of the HCP–FCC Phase Transition in Cobalt // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. No. 1. P. 3778. DOI: 10.1038/s41598-017-03877-5.
14. Betteridge W. Cobalt and its Alloys. N.Y.: John Wiley and Sons, 1982. 159 p.
15. Sato J., Omori T., Oikawa K. et al. Cobalt-Based High-Temperature Alloys // Science. 2006. Vol. 312. Is. 5770. P. 90–91. DOI: 10.1126/science.1121738.
16. Suzuki A., Inui H., Pollock T.M. L12-Strengthened Cobalt-Based Superalloys // Annual Review of Materials Research. 2015. Vol. 45. P. 345–368. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070214-021043.
17. Jokisaari A.M., Naghavi S.S., Wolverton C. et al. Predicting the Morphologies of  $\gamma'$  Precipitates in Cobalt-Based Superalloys // Acta Materialia. 2017. Vol. 141. P. 273–284. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.09.003.
18. Sullivan S.P., Donachie M.J., Mortal F.R. Cobalt-base Superalloys. Brussels: Cobalt Information Centre, 1970. 77 p.
19. Liu R., Yao M.X., Wu X. Influence of Carbon Content in Cobalt-Based Superalloys on Mechanical and Wear Properties // Transactions of the ASME. 2004. Vol. 126. P. 204–212. DOI: 10.1115/1.1651096.
20. Hernandez-Rodriguez M.A.L., Laverde-Cataño D.A., Lozano D. et al. Influence of Boron Addition on the Microstructure and the Corrosion Resistance of CoCrMo Alloy // Metals. 2019. Vol. 9. No. 307. DOI: 10.3390/met9030307.
21. Liu X., Wu D., Zhang J. et al. Experimental Investigation of Phase Equilibria in the Co–Re–Ta Ternary System // Metals. 2018. Vol. 8. No. 11. P. 911. DOI: 10.3390/met8110911.
22. Beran P., Mukherji D., Strunz P. et al. Additional Phases at High Boron Content in High-Temperature Co–Re–Cr Alloys // Metals. 2018. Vol. 8. No. 8. P. 621. DOI: 10.3390/met8080621.
23. Wanderka N., Mousa M.S., Henke P. et al. Carbides in Co–Re–Cr-based high-temperature alloys // Journal of Materials Science. 2016. Vol. 51. P. 7145–7155. DOI: 10.1007/s10853-016-9995-3.
24. Rösler J., Mukherji D., Baranski T. Co–Re-based Alloys: A New Class of High Temperature Materials // Advanced Engineering Materials. 2007. Vol. 9. No. 10. P. 876–881. DOI: 10.1002/adem.200700132.
25. Mukherji D., Strunz P., Gilles R. et al. Current status of Co–Re-based alloys being developed to supplement Ni-based superalloys for ultra-high temperature applications in gas turbines // Kovove Materialy. 2015. Vol. 53. No. 4. P. 287–294. DOI: 10.4149/km\_2015-4-287.
26. Goward G.W. Current Research on the Surface Protection of Superalloys for Gas Turbine Engines // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 1970. Vol. 22. No. 10. P. 31–39.
27. Landolt-Börnstein. Diffusion in Solid Metals and Alloys Group III: Crystal and Solid State Physics. Springer, 1990. Vol. 26. 747 p. DOI: 10.1007/b37801.
28. Davin A., Coutsouradis D. What are the effects of alloying elements simply or in combination on hot corrosion? // High temperature Corrosion of Aerospace Alloys: Advisory Group for Aerospace Research and Development conference proceedings. 1973. Vol. 120. P. 221–234.
29. Gupta K.P. The Co–Cr–Ta (Cobalt–Chromium–Tantalum) System // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2005. Vol. 26. No. 1. P. 93–97.
30. Davin A., Coutsouradis D., Habraken L. Dry Corrosion in Cobalt-Chromium Alloys at High Temperature, Influence of Ternary Additions // Cobalt. 1967. Vol. 35. P. 69–77.
31. Davin A., Coutsouradis D., Habraken L. Influence of alloying elements on the hot-corrosion resistance of Co–Cr alloys // Werkstoffe und Korrosion (Materials and Corrosion). 1971. Vol. 22. No. 6. P. 517–527.
32. Coutsouradis D., Davin A. The sulfidation of cobalt and cobalt alloys by sulfur vapor and hydrogen sulfide // High Temperature Metallic Corrosion in Sulfur and Its Compounds: Proceedings of a Symposium / ed. Z.A. Foroulis. N.Y.: Electrochemical Society, 1970. P. 132–158.

33. Klauke M., Mukherji D., Gorr B. et al. Oxidation behavior of experimental Co-Re-base alloys in laboratory air at 1000 °C // International Journal of Materials Research. 2013. Vol. 100. No. 1. P. 104–111. DOI: 10.3139/146.101792.
34. Мазалов И.С., Сухов Д.И., Неруш С.В., Сульянова Е.А. Особенности формирования микроструктуры сплавов системы Со–Cr–Ni–W–Ta и их механические свойства // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 544–549.
35. Мазалов И.С., Мазалов П.Б., Сухов Д.И., Сульянова Е.А. Влияние параметров горячего изостатического прессования на структуру и свойства сплавов на основе кобальта, получаемых методом селективного лазерного сплавления // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.04.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-3-14.
36. Cloots M., Kunze K., Uggowitzer P.J., Wegener K. Microstructural characteristics of the nickel-based alloy IN 738 LC and the cobalt-based alloy MAR-M 509 produced by selective laser melting // Materials Science and Engineering: A. 2016. Vol. 658. No. 21. P. 68–76.
37. Ferreri N.C., Ghorbanpour S., Bhowmik S. et al. Effects of build orientation and heat treatment on the evolution of microstructure and mechanical properties of alloy MAR-M509 fabricated via laser powder bed fusion // International Journal of Plasticity. 2019. Vol. 121. P. 116–133.

УДК 669.018.44:669.245

*П.Г. Мин<sup>1</sup>, В.Е. Вадеев<sup>1</sup>, В.В. Крамер<sup>1</sup>*

## РАЗРАБОТКА НОВОГО ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ВЖМ200 И ТЕХНОЛОГИИ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ЛИТЬЯ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАБОЧИХ ЛОПАТОК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-11-18

*Во ФГУП «ВИАМ» разработаны новый жаропрочный никелевый сплав ВЖМ200 и технология его производства для литья рабочих лопаток с направленной (столбчатой) структурой перспективных газотурбинных двигателей. Представлены краткие его преимущества над зарубежным сплавом-аналогом DS200 Hf.*

*Сплав ВЖМ200 производства ФГУП «ВИАМ» по стабильности химического состава, содержанию вредных примесей, газов, неметаллических включений и механическим свойствам не уступает сплавам-аналогам DS200 Hf и MAR M200+Hf зарубежных производителей – фирм Cannon-Muskegon Corporation и HOWMET Ltd.*

**Ключевые слова:** литьевой жаропрочный сплав, направленная кристаллизация, структура, примеси, фазовая стабильность, длительная прочность, многоцикловая усталость.

P.G. Min<sup>1</sup>, V.E. Vadeev<sup>1</sup>, V.V. Kramer<sup>1</sup>

## THE DEVELOPMENT OF THE NEW VZhM200 SUPERALLOY AND THE TECHNOLOGY OF ITS PRODUCTION FOR CASTING OF THE ADVANCED ENGINES' BLADES BY THE DIRECTIONAL CRYSTALLIZATION

*FSUE «VIAM» has developed a new nickel-based superalloy VZhM200 and its manufacturing technology for casting of turbine blades with directional (pillar-type) structure for advanced turbine engines. The advantages of the VZhM200 alloy over the DS200 Hf alloy are presented in the article.*

*The quality of VZhM200 alloy produced by FSUE «VIAM» meets the DS200 Hf, MAR M200+Hf alloys produced by Cannon-Muskegon Corporation and HOWMET Ltd in chemical composition, content of harmful and non-metal impurities, gases and mechanical properties.*

**Keywords:** casting superalloy, directional solidification, structure, impurities, phase stability, stress rupture strength, high-cycle fatigue.

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

### Введение

С целью обеспечения технологического суверенитета авиастроения Российской Федерации (РФ) и импортозамещения газотурбинного двигателя (ГТД) SaM146 Правительство РФ поставило задачу АО «ОДК» – к 2023 г. разработать отечественный перспективный двигатель ПД-8 для самолета Sukhoi Superjet 100 [1–3] и самолета-амфибии Бе-200 [4, 5]. При этом двигатель должен быть изготовлен из отечественных материалов, которые по стоимости и эксплуатационным характеристикам не должны уступать зарубежным материалам.

Литейный жаропрочный никелевый сплав DS200 Hf (фирма Sncema, Франция) [6] – аналог сплава MAR M200 + Hf (фирма Cannon-Muskegon Corporation, США) разработан в 1970–1980 гг., однако востребован и в настоящее время в качестве материала рабочих лопаток современных ГТД для самолетов ведущих мировых производителей – например, Airbus A320neo (Франция), Boeing 737MAX (США) и Comac C919 (КНР).

Опыт применения данного сплава моторостроительными предприятиями при литье методом направленной кристаллизации рабочих лопаток турбины низкого давления (ТНД) двигателей LEAP-1B (для самолетов Airbus A320 и A330) и SaM146 (силовой агрегат для лайнера Sukhoi Superjet 100) [7, 8] показал высокую технологическую и экономическую эффективность: технология литья лопаток обеспечивает высокий выход годного и за счет отсутствия в системе легирования дорогостоящих элементов (рения, рутения и тантала) стоимость сплава многократно меньше стоимости современных отечественных и зарубежных монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов – например, марок ВЖМ4, ВЖМ5, CMSX-4, CMSX-10 и др.

Задачей представленной работы являлась разработка нового жаропрочного никелевого сплава ВЖМ200 и технологии его производства с целью импортозамещения сплава DS200 Hf для литья рабочих лопаток перспективных ГТД, в том числе двигателя ПД-8.

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

### Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбран отечественный литейный жаропрочный никелевый сплав марки ВЖМ200 (табл. 1) [9] и зарубежные сплавы-аналоги марок DS200 Hf (фирмы HOWMET Ltd, Великобритания) и MAR M200 + Hf (фирмы Cannon-Muskegon Corporation, США).

Таблица 1

**Содержание легирующих элементов и микродобавок  
в литейном жаропрочном никелевом сплаве ВЖМ200 [9]**

| Содержание элементов, % (по массе) |               |              |              |               |               |               |               |             |               |       |       |       |        |  |
|------------------------------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------|---------------|-------|-------|-------|--------|--|
| Ni                                 | C             | Cr           | Co           | W             | Al            | Ti            | Nb            | Hf          | B             | Zr    | La    | Ce    | Ca     |  |
| Основа                             | 0,08–<br>0,14 | 8,0–<br>10,0 | 9,0–<br>11,0 | 11,5–<br>12,5 | 4,75–<br>5,25 | 1,75–<br>2,25 | 0,75–<br>1,25 | 1,5–<br>2,0 | 0,01–<br>0,02 | ≤0,05 | ≤0,05 | ≤0,05 | ≤0,005 |  |

Выплавку сплава ВЖМ200 проводили из свежих шихтовых материалов в промышленных вакуумных индукционных печах с емкостью тиглей 350 и 1000 кг. Для получения отливок с направленной структурой полученные литье прутковые заготовки после механической обработки переплавляли с заливкой в керамические блоки в плавильно-заливочной установке типа ВИП-НК или УВНК-9 [10–12] с применением поликристаллических затравок с кристаллографической ориентацией (КГО) <001>. Отливки подвергали термической обработке, включающей закалку (гомогенизацию) и старение в камерных электропечах сопротивления ЭСКВЭ-3/16ГМ5 и Nabertherm LT 15/13, после чего изготавливали образцы для испытаний механических свойств.

Содержание легирующих элементов в сплаве определяли методами ICP-эмиссионной спектроскопии на спектрометре POTIMA 8300 фирмы PerkinElmer и волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии на установке S4 EXPLORER фирмы Bruker Support. Определение содержания серы, углерода, кислорода, азота проводили на газоанализаторах CS-600 и TC-600 фирмы Leco, остальных примесей – масс-спектрометрическим методом на установках iCAP Qc и Element GD фирмы Thermo Fisher Scientific.

Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе GX51 фирмы Olympus и растровом электронном микроскопе.

На термически обработанных образцах проводили испытания механических свойств: на растяжение – на машине Карра 50 DS фирмы Zwick Roel, на длительную прочность – на машине ZST2/3-ВИЭТ фирмы Schenck, на многоцикловую усталость – на машине LFV-100 фирмы Schenck на базе  $10^7$  циклов при коэффициенте асимметрии  $R = -1$ .

### Результаты и обсуждение

За основу нового литейного жаропрочного никелевого сплава ВЖМ200 взята система легирования зарубежных сплавов-аналогов MAR M200 + Hf и DS200 Hf. С целью снижения содержания вредных примесей и газов, а также повышения характеристик длительной прочности и стойкости сплава ВЖМ200 к высокотемпературной газовой коррозии в его состав включили небольшие строго ограниченные количества щелочноzemельного элемента кальция и редкоземельных элементов – лантана и церия. На состав разработанного сплава получен патент РФ [9].

Одним из критериев высокого качества сплава и обеспечения требуемого уровня его механических свойств является стабильность химического состава по основным легирующим элементам. Обеспечение высокой стабильности химического состава в узких интервалах легирования для данного сплава дополнительно осложняется наличием в системе легирования повышенного содержания гафния (1,5–2,0 % (по массе)) в сравнении с известными отечественными гафнийсодержащими сплавами марок ВКНА-1ВР (0,4–0,6 % (по массе) Hf), ЖС30 (0,3–1,2 % (по массе) Hf) и ЖС6Ф (1,0–1,5 % (по массе) Hf). Это связано с тем, что гафний является химически активным элементом и имеет повышенное сродство к кислороду, поэтому склонен к взаимодействию с керамикой плавильного тигля. Чем больше концентрация гафния в расплаве, тем интенсивнее происходит данное взаимодействие, что приводит к снижению его содержания в сплаве и дестабилизации химического состава.

Для возможности введения в расплав повышенного содержания гафния разработана гафний-никелевая лигатура собственного производства и установлены технологические параметры (порядок и температурно-временные режимы) ее введения при выплавке сплава ВЖМ200 в вакуумной индукционной печи.

Для обеспечения высокой стабильности химического состава сплава ВЖМ200 в заданных узких пределах легирования разработана технология корректировки химического состава во время плавки, которая заключается в проведении экспресс-анализа отобранный пробы с применением специально разработанного комплекта стандартных образцов данного сплава переменного состава и доихтовки (при необходимости) элементов до оптимального (заданного) состава.

Отклонение содержания легирующих элементов от заданного химического состава сплава ВЖМ200 в сравнении со сплавами MAR M200 + Hf и DS200 Hf производства фирм Cannon-Muskegon Corporation и HOWMET Ltd соответственно представлено в табл. 2.

Таблица 2

**Отклонение от заданного состава в сплаве ВЖМ200  
и в зарубежных сплавах-аналогах DS200 Hf и MAR M200 + Hf**

| Сплав       | Изготовитель сплава               | Масса плавки, кг | Отклонение от расчетного состава, % (по массе), по элементам |       |       |       |       |       |       |        |        |
|-------------|-----------------------------------|------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
|             |                                   |                  | Cr   | Co    | W     | Al    | Ti    | Nb    | Hf    | C      | B      |
| ВЖМ200      | ФГУП «ВИАМ»<br>(Россия)           | 350              | +0,17  | +0,12 | -0,08 | -0,04 | -0,01 | -0,03 | -0,02 | +0,006 | +0,001 |
|             |                                   | 1000             | +0,14  | -0,02 | -0,2  | +0,05 | -0,02 | -0,01 | 0     | -0,005 | +0,002 |
| DS200 Hf    | HOWMET Ltd<br>(Великобритания)    | 2000             | -0,1   | 0     | 0,2   | -0,12 | -0,06 | -0,05 | -0,12 | 0      | -0,001 |
| MAR M200+Hf | Cannon-Muskegon Corporation (США) | 6500             | 0  | -0,19 | -0,06 | -0,11 | 0     | 0     | +0,01 | 0      | +0,001 |

Видно, что максимальное отклонение по содержанию легирующих элементов во всех трех сплавах не превышает  $\pm 0,2\%$  (по массе). При этом в сплаве производства ФГУП «ВИАМ» отклонение от расчетного состава по хрому больше, чем в зарубежном металле (+0,17 против -0,1 % (по массе)), однако по другим элементам (cobальт, алюминий, гафний) стабильность химического состава отечественного сплава превосходит стабильность зарубежных сплавов ведущих мировых производителей жаропрочных никелевых сплавов.

При разработке технологии выплавки сплава ВЖМ200 были проанализированы имеющиеся на российском рынке шихтовые материалы, выбраны марки, допустимые к применению, и использованы последние достижения ФГУП «ВИАМ» в области рафинирования расплавов от вредных примесей при вакуумной индукционной плавке [13–17] – высокотемпературная обработка расплава и комплексное рафинирование от примесей щелочноземельными (кальцием) и редкоземельными (лантаном и церием) металлами с последующей фильтрацией расплава через пенокерамический фильтр. Это позволило обеспечить снижение содержания вредных примесей и газов в сплаве ВЖМ200 производства ФГУП «ВИАМ». В табл. 3 приведено содержание вредных примесей и газов в сплаве ВЖМ200 и в зарубежных сплавах-аналогах MAR M200 + Hf и DS200 Hf производства фирм Cannon-Muskegon Corporation и HOWMET Ltd соответственно.

Таблица 3

**Содержание вредных примесей и газов в сплаве ВЖМ200  
и в зарубежных сплавах-аналогах DS200 Hf и MAR M200 + Hf**

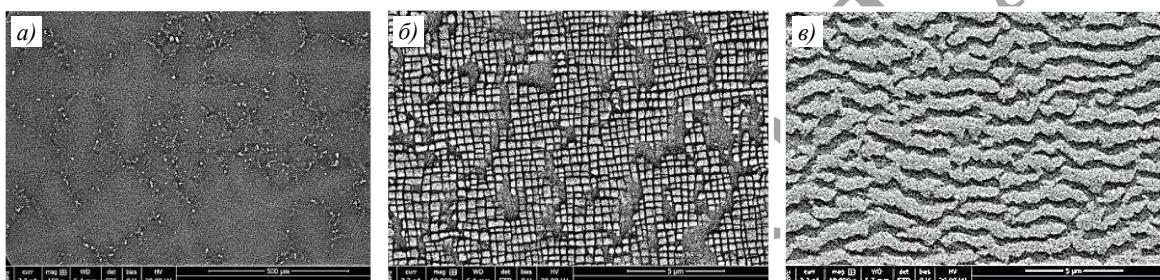
| Сплав   | Место выплавки сплава             | Место проведения анализа | Количе-ство плавок, шт. | Содержание примесей, ppm* |      |       |          |     |     |      |      |       |      |      |      |     |     |
|---|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|------|-------|----------|-----|-----|------|------|-------|------|------|------|-----|-----|
|   |                                   |                          |                         | Fe                        | Mn   | Si    | Cu       | P   | S   | Ag   | Se   | Pb    | Bi   | Te   | Tl   | O   | N   |
| ВЖМ200  | ФГУП «ВИАМ»<br>(Россия)           |                          | 4                       | 90–130                    | 2–9  | 40–60 | $\leq 2$ | 3–5 | 1–8 | <0,9 | <0,7 | <0,1  | <0,1 | <0,2 | <0,1 | 6–8 | 3–4 |
| MAR M200+Hf   | Cannon-Muskegon Corporation (США) | ФГУП «ВИАМ»<br>(Россия)  | 1                       | 140                       | 1    | 42    | 2        | 5   | 6   | <0,4 | <0,2 | <0,05 | 0,1  | <0,1 | <5   | 13  | 3   |
| DS200 Hf  | HOWMET Ltd<br>(Великобритания)    |                          | 6                       | 100–1400                  | <100 | <200  | <100     | <20 | <10 | <1   | <1   | <1    | <0,1 | <0,5 | <0,2 | –   | –   |
| Спецификации фирм Cannon-Muskegon Corporation и HOWMET Ltd (не более) |                                   |                          | 2500                    | 2000                      | 2000 | 1000  | 150      | 100 | 5   | 5    | 5    | 0,5   | 0,5  | 0,5  | 0,5  | –   | –   |

\* 1 ppm =  $10^{-4}\%$  (по массе).

Видно, что низкие содержания вредных примесей и газов получены как в сплаве ВЖМ200, так и в зарубежных сплавах-аналогах MAR M200 + Hf и DS200 Hf. При этом содержание кислорода в сплаве MAR M200 + Hf составило 13 ppm, а в сплаве ВЖМ200 – в пределах 6–8 ppm, что практически в 2 раза меньше. Дополнительно следует отметить, что итоговый балл чистоты по неметаллическим включениям, рассчитанный методом количественной металлографии, для всех трех сплавов равен 0, что свидетельствует об отсутствии в них загрязнений и подтверждает соответствие качества сплава производства ФГУП «ВИАМ» зарубежным сплавам-аналогам.

При разработке технологии литья заготовок из сплава ВЖМ200 впервые в России на отечественном материале в установках направленной кристаллизации с жидкостным охладителем (типа УВНК-9А и ВИП-НК) применены поликристаллические (многозеренные) затравки, состоящие из ориентированных зерен с КГО <001>, что обеспечило получение заготовок с тонкостолбчатой направленной структурой, в которой каждое зерно имеет КГО, близкую к <001>.

После направленной кристаллизации и термической обработки сплав ВЖМ200 представляет собой дендритно-ячеистую структуру, состоящую из матричного  $\gamma$ -твердого раствора, упрочненного упорядоченными частицами интерметаллида  $\gamma'$ -фазы на основе  $Ni_3Al$  кубической формы и карбидами типа  $MeC$  преимущественно глобулярной морфологии (см. рисунок, а). Размер частиц  $\gamma'$ -фазы как в осьях дендритов, так и в междендритных участках, выровнен и составляет ~0,4 мкм (см. рисунок, б). Сплав ВЖМ200 обладает структурно-фазовой стабильностью: после испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С на базе 1000 ч в его структуре отсутствуют выделения ТПУ-фаз (см. рисунок, в) [18–20].



Микроструктура (а –  $\times 150$ ; б, в –  $\times 10000$ ) сплава ВЖМ200 после полной термической обработки (а – общий вид; б – частицы  $\gamma'$ -фазы) и испытаний на длительную прочность при температуре 900 °С и напряжении 275 МПа ( $\tau = 980$  ч) (в)

Как показали результаты исследований, такая структура обеспечивает стабильно высокий уровень механических свойств: при проведении общей квалификации (паспортизации) сплава ВЖМ200 установлены квоты превосходства над зарубежным аналогом в соответствии с данными, приведенными в действующей нормативной документации на сплав DS200 Hf. Предположительно, нормы для сплава DS200 Hf установлены на основании результатов испытаний образцов, отлитых по методу Бриджмена на установках с медным охладителем, широко применяемых за рубежом. Сравнительные показатели свойств данных сплавов и квоты превосходства представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Сравнительные механические свойства (средние значения)  
при кратковременном растяжении сплавов ВЖМ200 и DS200 Hf

| Свойства                             | Температура испытания, °С | Значения свойств для сплава |          | Квоты превосходства, % |
|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------|------------------------|
|                                      |                           | ВЖМ200                      | DS200 Hf |                        |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 900                       | 900                         | 800      | 13                     |
|                                      | 1000                      | 630                         | 530      | 19                     |
|                                      | 1100                      | 310                         | 280      | 11                     |
| Предел текучести, МПа                | 900                       | 790                         | 715      | 10                     |
|                                      | 1000                      | 465                         | 425      | 9                      |
|                                      | 1100                      | 225                         | 235      | –                      |
| Относительное удлинение, %           | 900                       | 24                          | 11       | В 2,2 раза             |
|                                      | 1000                      | 27                          | 15       | В 1,8 раза             |
|                                      | 1100                      | 39                          | 18       | В 2,2 раза             |

Таблица 5

**Сравнение длительной прочности и многоцикловой усталости (средние значения) сплавов ВЖМ200 и DS200 Hf**

| Свойства  | Продолжительность испытания, ч | Значения свойств для сплава  |          | Квоты превосходства, % |
|---|--------------------------------|------------------------------|----------|------------------------|
|   |                                | ВЖМ200                       | DS200 Hf |                        |
| Длительная прочность, МПа, при температуре, °C  | 900                            | 100                          | 400      | 14                     |
|   |                                | 500                          | 315      | 15                     |
|   |                                | 1000                         | 275      | 10                     |
|   | 1000                           | 100                          | 200      | 11                     |
|   |                                | 500                          | 145      | 7                      |
|   |                                | 1000                         | 125      | 6                      |
|   | 1100                           | 100                          | 79       | 3                      |
|   |                                | 500                          | 55       | 12                     |
|   |                                | 1000                         | 47       | 18                     |
| МнЦУ: $\sigma_{max}$ , МПа, при температуре, °C | 900                            | На базе<br>N = $10^7$ циклов | 275      | 240                    |
|   |                                |                              | 100      | 85                     |
|   | 1100                           |                              |          | 15<br>18               |

Представленные в табл. 5 данные показывают, что разработанный сплав ВЖМ200 обладает в сравнении с зарубежным сплавом-аналогом марки DS200 Hf следующими основными преимуществами: по пределу длительной прочности при 900 °C на базе 500 ч – на 15 %, на базе 1000 ч – на 10 %, при 1000 °C на базе 500 ч – на 7 %, на базе 1000 ч – на 6 %, при 1100 °C на базе 500 ч – на 12 %, на базе 1000 ч – на 18 %; по пределу многоцикловой усталости на базе  $10^7$  циклов при  $R_\sigma = -1$  на гладких образцах при 900 °C – на 15 %, при 1100 °C – на 18 %.

Опытные партии литых прутковых заготовок из сплава ВЖМ200, выплавленные в современных промышленных вакуумных индукционных печах с емкостью тиглей 350 и 1000 кг в количестве 1640 кг, поставлены на предприятия АО «ОДК» для опробования при литье рабочих лопаток ТНД перспективного двигателя ПД-8. Результаты входного контроля механических свойств сплава ВЖМ200 и зарубежного сплава-аналога DS200 Hf, заготовки которых отлиты в условиях заказчика с применением поликристаллических затравок с КГО <001>, представлены в табл. 6.

Таблица 6

**Механические свойства сплавов ВЖМ200 и DS200 Hf, отлитых с применением поликристаллических затравок с КГО <001>**

| Сплав    | Место выплавки сплава | Место проведения литья и испытаний | Испытания на кратковременное растяжение при температуре 20 °C |               |                |               | Испытания на длительную прочность при температуре 980 °C и напряжении 220 МПа |                                |  |
|----------|-----------------------|------------------------------------|---|---------------|----------------|---------------|---|--------------------------------|--|
|          |                       |                                    | Количество испытанных образцов                                | $\sigma_b$    | $\sigma_{0.2}$ | $\delta$ , %  | Количество испытанных образцов  | Среднее время до разрушения, ч |  |
|          |                       |                                    |   | МПа           |                |               |   |                                |  |
| ВЖМ200   | ФГУП «ВИАМ»           | ФГУП «ВИАМ»                        | 5   | 1120;<br>1230 | 970;<br>990    | 10,5;<br>12,5 | 6   | 83;<br>116                     |  |
|          |                       | Входной контроль у заказчика       |   | 8             | 1085;<br>1230  | 909;<br>1000  |   |                                |  |
| DS200 Hf | HOWMET Ltd            | Входной контроль у заказчика       | 12  | 1042;<br>1135 | 921;<br>950    | 9,8;<br>13    | 9   | 102;<br>110                    |  |

Примечание. Приведены минимальное и среднее значения в соответствии с количеством испытанных образцов.

Видно, что сплав ВЖМ200 производства ФГУП «ВИАМ» не уступает сплаву DS200 Hf производства фирмы HOWMET Ltd, отлитому по аналогичной технологии: средние значения пределов прочности и текучести, относительного удлинения при комнатной температуре и времени до разрушения при испытании на ползучесть при температуре 980 °С и напряжении 220 МПа сплава DS200 Hf, испытанного у заказчика, составляют 1135 и 950 МПа, 13 % и 110 ч соответственно, а для сплава ВЖМ200, испытанного в условиях ФГУП «ВИАМ»: 1230 и 990 МПа, 12,5 % и 116 ч, в условиях заказчика: 1230 и 1000 МПа, 10,5 % и 113 ч соответственно.

Во ФГУП «ВИАМ» внедрена технология производства сплава ВЖМ200 на научно-производственном комплексе по изготовлению литых прутковых заготовок из жаропрочных сплавов, оснащенном самым современным производственным, аналитическим и испытательным оборудованием. В настоящее время производственная мощность данного участка составляет 400 тонн в год, что позволит обеспечить потребности моторостроительных предприятий новым высококачественным жаропрочным никелевым сплавом.

### Заключения

С целью импортозамещения сплава DS200 Hf во ФГУП «ВИАМ» разработаны сплав ВЖМ200 и технология его производства для литья рабочих лопаток с направленной (столбчатой) структурой перспективных ГТД, в том числе двигателя ПД-8.

Сплав ВЖМ200 является структурно-фазовоустойчивым и обладает преимуществами перед зарубежным сплавом-аналогом DS200 Hf при температурах 900–1100 °С: по пределу длительной прочности на базах 500 и 1000 ч – на 6–8 %, по пределу многоцикловой усталости на базе  $10^7$  циклов – на 15–18 %.

По стабильности химического состава, содержанию вредных примесей, газов, неметаллических включений и механическим свойствам сплав ВЖМ200 не уступает сплавам-аналогам DS200 Hf и MAR M200 + Hf зарубежных производителей – фирм Cannon-Muskegon Corporation и HOWMET Ltd.

Опытные партии литых прутковых заготовок из сплава ВЖМ200 в количестве 1640 кг поставлены на предприятия АО «ОДК» для опробования при литье рабочих лопаток ТНД перспективного двигателя ПД-8. Во ФГУП «ВИАМ» организовано серийное производство литых прутковых заготовок из сплава ВЖМ200 для обеспечения потребностей отечественной авиационной промышленности.

### Библиографический список

1. Козлова С.М. «Суперджет-100»: под крылом кооперации // Мир транспорта. 2007. № 2 (18). С. 50–53.
2. Толбоев М.О. Гражданская авиация России: до и после Суперджета // Стандарты и качество. 2019. № 7. С. 80–82.
3. Базикова И.В. Основные проблемы реализации проекта «Sukhoi Superjet 100» // Вестник университета. 2018. № 6. С. 48–54.
4. Дурицын Д.Ю., Соколянский В.П. Результаты противопожарных операций самолетов-амфибий Бе-200 в 2004–2007 гг. // Полет. 2008. № 12. С. 35–37.
5. Тарасова А.В. Самолет-амфибия Бериев Бе-200 Алтайр // Молодежный научно-технический вестник. 2014. № 12. С. 4.
6. Mataveli Suave L., Cormier J., Villechaise P., Bertheau D., Benoit G., Cailletaud G., Marcin L. Anisotropy in creep properties of DS200 + Hf alloy // Materials at High Temperatures. 2016. No. 33. P. 361–371. DOI: 10.1080/09603409.2016.1159836.
7. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.

8. Тихонов А.И., Сазонов А.А. Инновационный Российский самолет Sukhoi Superjet 100 как вектор развития авиастроения будущего // Экономика и предпринимательство. 2018. № 7 (96). С. 289–292.
9. Жаропрочный литейный сплав на основе никеля и изделие, выполненное из него: пат. 2740929 Рос. Федерации. № 2020114551; заявл. 20.04.20; опубл. 21.01.21.
10. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
11. Герасимов В.В., Висик Е.М., Колядов Е.В. О направленной кристаллизации крупногабаритных отливок на установке УВНК-15 // Литейное производство. 2013. № 3. С. 22–24.
12. Герасимов В.В., Колядов Е.В. Технические характеристики и технологические возможности установок УВНК-9А и ВИП-НК для получения монокристаллических отливок из жаропрочных сплавов // Литейщик России. 2012. № 11. С. 33–37.
13. Мин П.Г., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Вадеев В.Е. Рафингирование монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов от примесей серы и кремния и нейтрализация вредного влияния фосфора // Труды ВИАМ. 2017. № 4 (52). Ст. 04 (дата обращения: 15.02.2021). URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-4-4.
14. Сидоров В.В., Мин П.Г., Бурцев В.Т., Каблов Д.Е., Вадеев В.Е. Компьютерное моделирование и экспериментальное исследование реакций рафингирования в вакууме сложнолегированных ренийсодержащих никелевых расплавов от примесей серы и кремния // Вестник РФФИ. 2015. № 1 (85). С. 32–36.
15. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Герасимов В.В., Симонов В.Н., Мин П.Г. Исследование закономерностей поведения азота при получении монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ // Наука и образование. 2012. № 4. С. 12–12. URL: <http://www.cyberlenika.ru> (дата обращения: 20.02.2021).
16. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Пучков Ю.А. Особенности диффузионного поведения примесей и рафинирующих добавок в никеле и монокристаллических жаропрочных сплавах // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 1 (40). С. 24–31. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-24-31.
17. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
18. Назаркин Р.М., Колодочкина В.Г., Оспенникова О.Г., Орлов М.Р. Изменения микроструктуры монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов в процессе длительной эксплуатации турбинных лопаток // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 4 (45). С. 9–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-9-17.
19. Пигрова Г.Д. ТПУ-фазы в сплавах на никелевой основе с повышенным содержанием хрома // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 12 (606). С. 15–23.
20. Киселев Ф.Д. Исследование структуры материала рабочих лопаток турбин авиационных газотурбинных двигателей в процессе эксплуатации // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. № 2. С. 28–37.

УДК 669.715

*Н.Д. Щетинина<sup>1</sup>, П.Е. Кузнецова<sup>1</sup>, Н.В. Дынин<sup>1</sup>, А.А. Селиванов<sup>1</sup>*

## **СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С ДОБАВКАМИ СКАНДИЯ И ЦИРКОНИЯ В АДДИТИВНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ (обзор)**

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34

*Проведен обзор научно-технической литературы в области разработки сплавов с добавками скандия и циркония, используемых для деталей аддитивного производства. Описан характер влияния скандия и циркония на процесс формирования бимодальной структуры в ходе синтезирования. Описаны факторы, оказывающие влияние на образование горячих трещин в синтезированных образцах. Показано влияние параметров сканирования на плотность, размер и соотношение числа равноосных и столбчатых кристаллитов в структуре, а также на шероховатость и механические свойства синтезированных сплавов с добавками скандия и циркония, в том числе и сплавов экспериментальных составов.*

**Ключевые слова:** селективное лазерное сплавление (SLM), сплавы с добавками скандия и циркония, интерметаллиды  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ , плотность энергии лазерного излучения, скорость сканирования, горячеломкость, пористость, бимодальная структура.

N.D. Shchetinina<sup>1</sup>, P.E. Kuznetsova<sup>1</sup>, N.V. Dynin<sup>1</sup>, A.A. Selivanov<sup>1</sup>

## **ALUMINUM ALLOYS WITH ADDITIONS OF Sc AND Zr IN ADDITIVE MANUFACTURING (review)**

The article provides a review of scientific and technical literature in the field of development of alloys with additions of scandium and zirconium and their use for parts of additive manufacturing. The article describes the character of the influence of scandium and zirconium on the formation of a bimodal structure during synthesis. The factors influencing the formation of hot cracks in synthesized samples are given. The effect of compression on the density, size and ratio of the number of equiaxed and columnar crystallites in the structure, roughness and mechanical properties of synthesized alloys with additions of scandium and zirconium, including alloys with experimental compositions, is shown.

**Keywords:** selective laser melting (SLM), alloys with additions of scandium and zirconium, intermetallic compounds of  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ , energy density of laser radiation, scanning speed, hot brittleness, porosity, bimodal structure.

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

### **Введение**

Применение материалов, полученных методами аддитивных технологий, в изделиях авиационной и космической техники – перспективное направление их развития [1–6]. Основными проблемами, возникающими при производстве деталей из алюминиевых сплавов с использованием аддитивных технологий, являются анизотропия структуры и свойств, образование трещин и пористости. Уменьшение предрасположенности сплавов к проявлению указанных дефектов возможно путем легирования элементами, способствующими снижению склонности сплава к горячеломкости, применением модифицирующих добавок, а также проведения синтезирования с учетом оптимальных параметров процесса.

Цель данной работы – систематизация данных научно-технической литературы в области разработки сплавов с добавками скандия и циркония для аддитивного производства, а также установление закономерностей формирования структуры и свойств в этих сплавах при создании деталей методами аддитивных технологий.

### Влияние химического состава сплавов на структуру и свойства деталей, получаемых с применением аддитивных технологий

Уменьшение предрасположенности сплавов к проявлению таких дефектов, как анизотропия структуры и свойств, образование трещин и пористости, возможно путем легирования элементами, способствующими снижению склонности сплава к горячеломкости.

Для того чтобы предотвратить образование горячих трещин, состав сплава следует подбирать таким образом, чтобы обеспечивалась высокая пластичность в температурном интервале хрупкости, а ширина эффективного интервала кристаллизации была минимальна [7, 8]. Для обеспечения повышенной пластичности в температурном интервале хрупкости необходимо увеличивать количество жидкой фазы, затвердевание которой происходит в конце процесса кристаллизации, т. е. путем изменения величин твердожидкого и жидкотвердого интервалов [9]. С этой точки зрения удачными являются сплавы системы Al–Mg, в которых количество жидкости вблизи нижней границы температурного интервала хрупкости составляет ~20 %, что существенно больше, чем, например, в сплавах системы Al–Cu, в которых это значение составляет ~10 % [10].

Ширина эффективного интервала кристаллизации меняется при изменении концентрации легирующих элементов. Например, в сплавах системы Al–Mg наблюдается максимальный показатель горячеломкости при содержании магния 0,6–2 % – при этом в условиях неравновесной кристаллизации величина эффективного интервала кристаллизации будет максимальна (рис. 1) [7, 8].

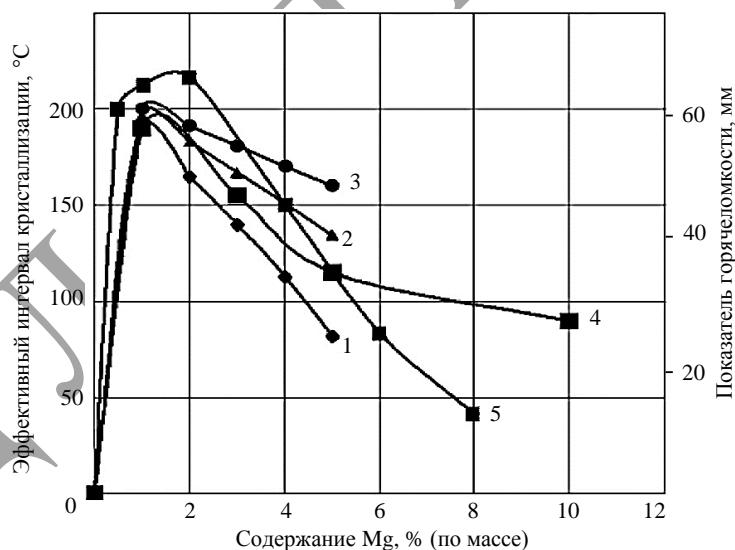


Рис. 1. Изменение величины эффективного интервала кристаллизации, рассчитанное при массовых долях твердых фаз 90 (1), 80 (2) и 65 % (3) (4 – экспериментальные данные), и показателя горячеломкости (5 – экспериментальные данные) в зависимости от концентрации Mg в сплаве системы Al–Mg [10]

Видно, что при увеличении концентрации Mg более 2 %\*, величина эффективного интервала кристаллизации уменьшается, соответственно уменьшается и показатель горячеломкости.

\* Здесь и далее – состав сплава в % (по массе).

Перспективными для применения в области аддитивных технологий являются сплавы, в составе которых присутствуют Sc и Zr. В табл. 1 представлены данные о химическом составе обрабатываемых послойным синтезом сплавов (в том числе и экспериментальных), содержащих добавки Sc, Zr или Sc + Zr.

Таблица 1  
Химический состав сплавов с добавками Sc, Zr или Sc + Zr,  
обрабатываемых послойным синтезом

| Сплав / система легирования (производитель)            | Содержание элементов, % (по массе) |         |                        |         |         |        |         |           |         |           | Литература              |
|--|------------------------------------|---------|------------------------|---------|---------|--------|---------|-----------|---------|-----------|-------------------------|
|  | Mg                                 | Sc      | Zr                     | Mn      | Si      | Fe     | Zn      | Cu        | Ti      | Cr        |                         |
| Scalmalloy (Airbus Group)                              | 4,0–4,9                            | 0,6–0,8 | 0,2–0,5                | 0,3–0,8 | До 0,4  | До 0,4 | До 0,25 | До 0,1    | До 0,15 | —         | [11]                    |
| Addalloy (Nano Al)                                     | 3,6                                | —       | 1,1                    | —       | —       | —      | —       | —         | —       | —         | Фактический состав [12] |
| AA6061–Sc  | 0,8–1,2                            | 0,15    | —                      | До 0,15 | 0,4–0,8 | До 0,7 | До 0,25 | 0,15–0,40 | До 0,15 | 0,04–0,35 | [13]                    |
| Al–Cu–Mg–Mn + + (0–2,5Zr)                              | 1,97                               | —       | 0; 0,6; 1; 1,5; 2; 2,5 | 0,56    | —       | —      | —       | 4,24      | —       | —         | Фактический состав [14] |
| Al–Mg–Sc–Zr  | 3,40                               | 1,08    | 0,23                   | 0,5     | 0,14    | 0,08   | —       | 0,44      | —       | —         | [15]                    |
| AA7075–Sc–Zr   | 2,1–2,9                            | 0,39    | 0,23                   | До 0,3  | До 0,4  | До 0,5 | 5,1–6,1 | 1,2–2,0   | До 0,2  | 0,18–0,28 | [16]                    |
| Al–Mg–Si–Sc–Zr (Xiamen Yuanjun Metal Products Co, Ltd) | 14,1                               | 0,31    | 0,17                   | —       | 0,47    | —      | —       | —         | —       | —         | Фактический состав [17] |
| AA5083–Zr  | 3,19                               | —       | 0,89                   | 0,78    | —       | 0,53   | —       | —         | —       | —         | Фактический состав [18] |
| Al–Mg–Sc–Zr  | 6,2                                | 0,36    | 0,09                   | —       | —       | —      | —       | —         | —       | —         | Фактический состав [19] |
| Al–Mg–Sc–Zr  | 4,2                                | 0,4     | 0,2                    | 0,18    | —       | 0,1    | —       | 0,005     | 0,001   | 0,01      | Фактический состав [20] |

Скандий и цирконий способствуют твердорастворному и дисперсионному упрочнению сплава. Важное значение при формировании структуры сплавов, химический состав которых представлен в табл. 1, имеет образование соединений типа  $\text{Al}_3\text{X}$ . Образование первичных частиц  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  может происходить в процессе кристаллизации. Например, при синтезировании сплава Scalmalloy в процессе охлаждения ванны расплава частицы фазы  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  выделяются из расплава первыми (рис. 2) и в дальнейшем служат центрами гетерогенной кристаллизации. Мелкодисперсные когерентные частицы интерметаллидов  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  также могут выделяться при проведении технологических нагревов при температурах 275–325 °C в результате распада твердого раствора [21–29].

Образование интерметаллидов  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ , так же как и образование соединений типа (Al–Mg)-оксид, препятствует росту зерен в структуре [21, 23, 25], способствуя упрочнению сплава за счет уменьшения среднего размера зерна и увеличения количества границ зерен, тормозящих движение дислокаций (соотношение Холла–Петча). Так, каждые 0,1 % Sc увеличивают предел прочности сплава на 40–50 МПа [21, 23].

Помимо этого, существенное уменьшение среднего размера зерен способствует повышению пластичности сплава [21, 22, 24].

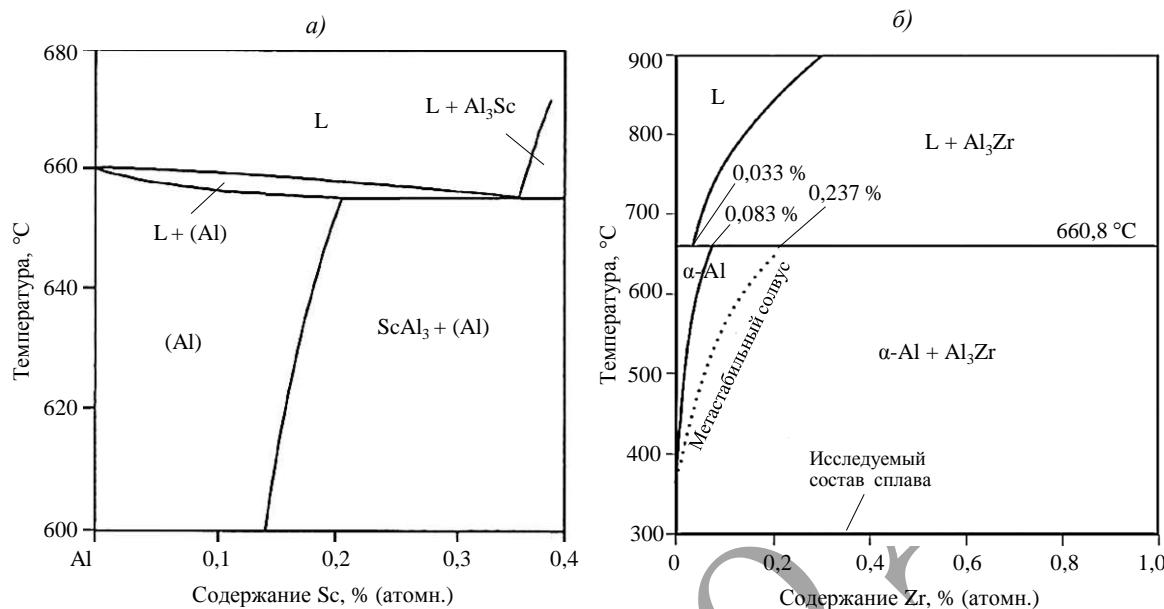


Рис. 2. Диаграммы состояния Al–Sc (a) [20] и Al–Zr (б) [12]

Путем модификации алюминиевых сплавов скандием и цирконием возможно добиться снижения склонности сплава к формированию кристаллов столбчатого типа в ходе синтезирования. Например, в сплаве Scalmalloy до 50 % зерен в структуре имеют равноосный характер, при этом образующиеся столбчатые зерна в 5–10 раз короче, чем в случае синтеза алюминиевых сплавов других систем легирования [12, 15, 25]. На микроструктуре сплава Scalmalloy возможно различить темные и светлые области, соответствующие мелкозернистой и относительно крупнозернистой зонам (рис. 3, а). Большое количество границ в мелкодисперсной структуре обуславливает темный оттенок, проявляемый при травлении. В образце, микроструктура которого показана на рис. 3, б, мелкозернистая зона (толщиной ~10 мкм) образована равноосными кристаллитами, размер которых изменяется в диапазоне от 150 нм до 2 мкм. В свою очередь крупнозернистая зона состоит из кристаллитов, размер которых составляет 1–15 мкм.

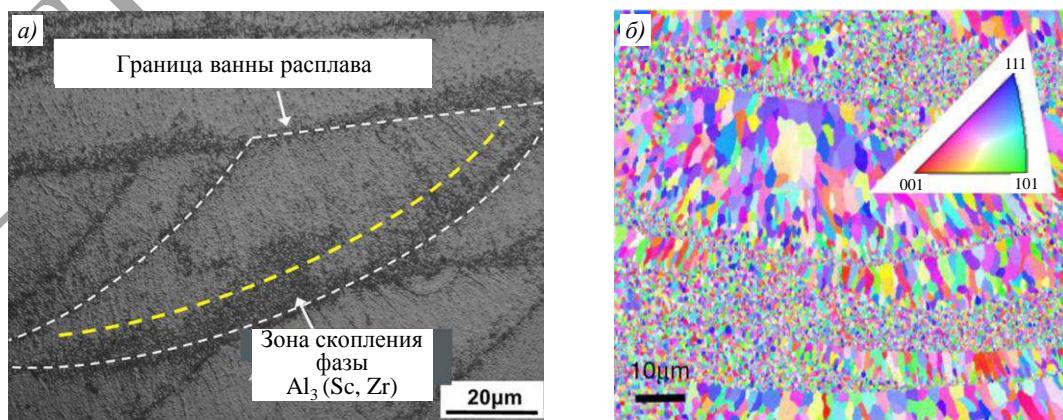


Рис. 3. Микроструктура сплава системы Al–Mg–Sc (Scalmalloy): а – изображение, полученное на оптическом микроскопе [20]; б – карта EBSD-сканирования [24]

Образованию мелкозернистой структуры вблизи основания ванны расплава способствуют первичные частицы  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ , ( $\text{Al}-\text{Mg}$ )-оксиды и смешанные частицы, которые служат центрами кристаллизации алюминиевой матрицы. Неравномерное распределение фазовых выделений по объему ванны расплава и образование бимодальной структуры связаны с изменением скорости движения фронта кристаллизации. Скорость фронта кристаллизации увеличивается по мере приближения к поверхности ванны расплава, что вызвано уменьшением остаточного объема расплава. При этом Sc и Zr оказываются в твердом растворе алюминия, что препятствует образованию интерметаллидов. Данное явление проиллюстрировано на рис. 4.

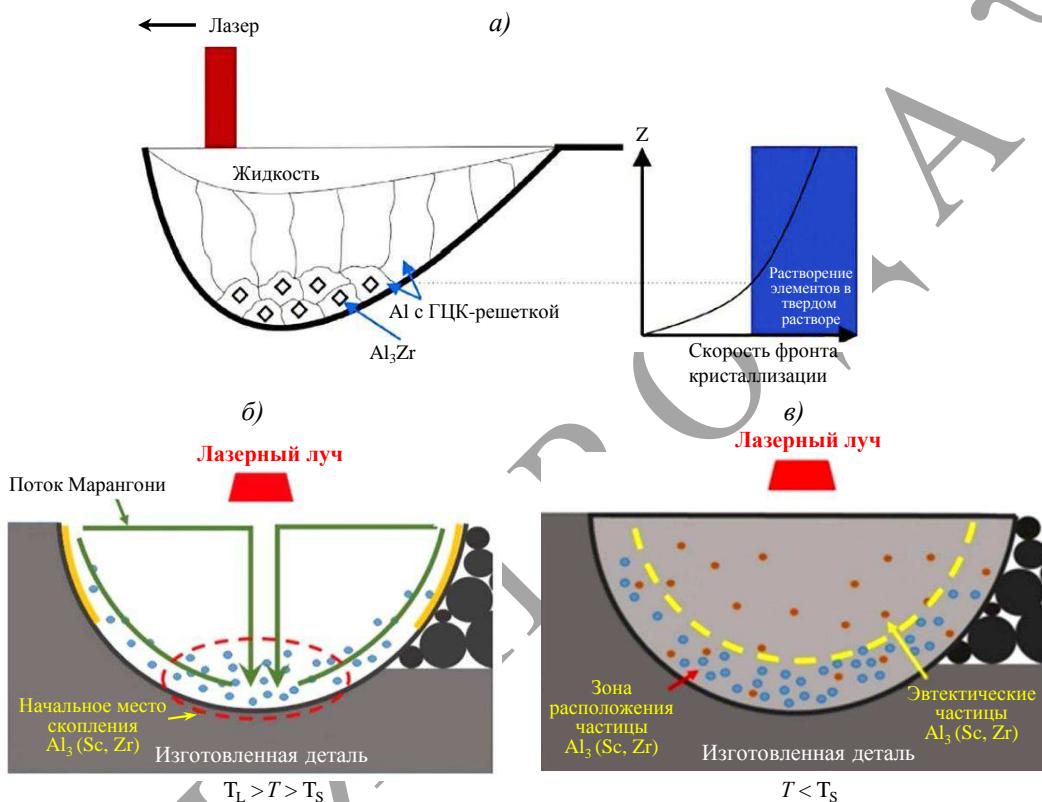


Рис. 4. Механизм образования бимодальной структуры в сплавах с добавками Sc и Zr [12, 20]

Еще один эффект, с которым связана неравномерность распределения частиц  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  по объему ванны расплава, состоит в следующем: при охлаждении ванны расплава его динамическая вязкость увеличивается (выражение (1)) [19, 20], что приводит к замедлению течения Марангони\* и оттеснению частиц  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  к основанию ванны (рис. 4, б):

$$\mu = \frac{16}{15} \sqrt{\frac{m}{k_B T}} \gamma, \quad (1)$$

где  $m$  – атомарная масса;  $\gamma$  – поверхностное натяжение жидкости;  $T$  – температура;  $k_B$  – константа.

При дальнейшем снижении температуры (ниже температуры солидус) оставшийся расплав затвердевает с образованием  $\alpha$ -Al и эвтектических частиц  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  (рис. 4, в).

\* Эффект Марангони – явление переноса вещества, возникающее вследствие наличия градиента сил поверхностного натяжения.

Интерметаллиды  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  существенно повышают температуру рекристаллизации сплава [21, 23, 30], что положительно влияет на сопротивление ползучести. Кроме того, легирование Sc и Zr снижает склонность сплавов к горячеломкости [14]. Зарождение межкристаллитных трещин в процессе кристаллизации возможно только тогда, когда кристаллизующаяся в последнюю очередь жидкость распределена в виде изолированных включений. В этом случае на границах дендритов образуются микропустоты, которые впоследствии растут, коалесцируют и превращаются в трещины [9, 14]. Интерметаллиды  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  препятствуют росту и соприкосновению дендритов, тем самым способствуя равномерному распределению жидкости, что обуславливает снижение склонности сплава к образованию горячих трещин. Описанный механизм проиллюстрирован на рис. 5.

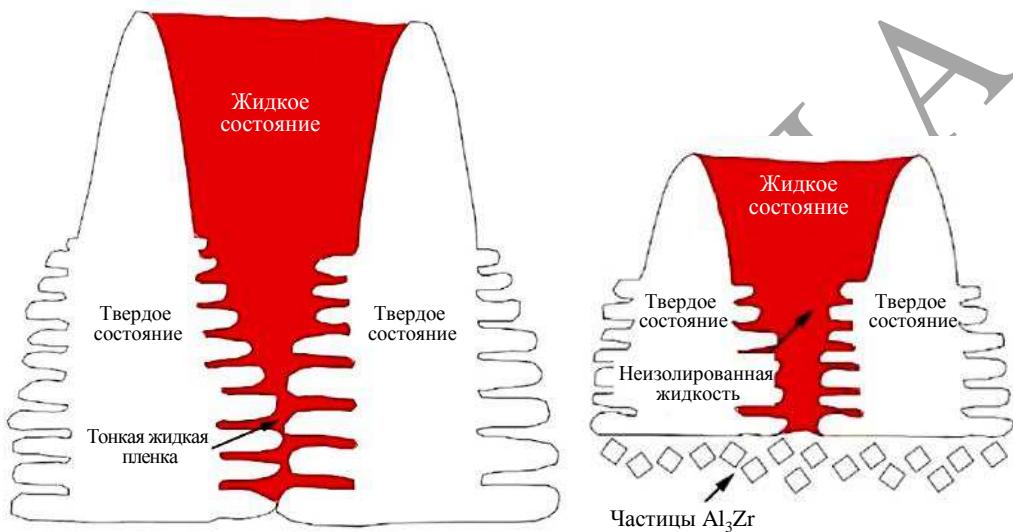


Рис. 5. Иллюстрация механизма влияния интерметаллидов  $\text{Al}_3\text{Zr}$  на склонность алюминиевых сплавов к образованию горячих трещин [14]

За счет уменьшения числа пор и трещин в структуре модифицирование скандием и цирконием повышает плотность синтезируемых образцов – для образцов из сплава Scalmalloy она составляет 99 % [12, 22], для деталей из сплава Addalloy: 98 % [12].

#### **Влияние параметров синтеза на плотность, структуру и свойства синтезируемых сплавов с добавками скандия и циркония**

Основой процессов аддитивного производства деталей из металлических сплавов является сплавление небольших объемов порошка путем селективного воздействия источника высокоэнергетического излучения. Одним из самых популярных методов такого производства является селективное лазерное сплавление (СЛС), где в качестве источника энергии используется лазерное излучение. При этом образующаяся в процессе плавления ванна расплава обладает малым объемом, а ее охлаждение происходит при высоких скоростях, что определяет высокую дисперсность составляющих формируемой в процессе синтеза структуры [21, 31–33]. Такие параметры процесса синтеза, как мощность излучения, скорость сканирования, шаг сканирования, толщина слоя и т. д., определяют температурно-скоростные условия, при которых происходит плавление и затвердевание сплава, что, в свою очередь, оказывает влияние на характер микроструктуры и пористость [21, 31]. Проведение процесса с учетом оптимальных значений параметров сканирования способствует получению монолитного материала, при этом наличие дефектов в структуре неизбежно, но их количество возможно существенно уменьшить. Значения основных параметров сканирования, применяемых исследователями при

синтезировании путем СЛС некоторых сплавов с добавками Sc, Zr или Sc + Zr, приведены в табл. 2.

Взаимосвязь указанных в табл. 2 параметров возможно описать выражением (2) [21, 28, 34] посредством физической величины, именуемой плотностью энергии излучения, которая является основным параметром, характеризующим лазерное излучение:

$$\varphi = \frac{P}{u \cdot h \cdot d}. \quad (2)$$

где  $\varphi$  – плотность энергии излучения;  $P$  – мощность лазера;  $u$  – скорость сканирования;  $h$  – шаг сканирования;  $d$  – толщина слоя.

Как упоминалось ранее, одной из главных проблем в аддитивном производстве является образование пор и трещин в материале. Многие исследователи связывают склонность к образованию пор в синтезированных образцах с величиной плотности энергии излучения в процессе сканирования. Значения плотности энергии излучения, обеспечивающие достижение минимальной пористости, определяются индивидуально для каждой металлопорошковой композиции.

Например, исследование процесса образования пор и трещин в сплаве марки 7075 с добавками 0,39 % Sc и 0,23 % Zr при его синтезировании методом СЛС показывает, что наибольшей плотностью ( $\geq 98\%$ ) и наименьшей склонностью к образованию трещин обладают образцы, получаемые в интервале значений плотности энергии излучения от 111 до 333 Дж/мм<sup>3</sup> (рис. 6, I) [16]. При синтезировании образцов из сплава состава Al–6,2Mg–0,36Sc–0,1Zr при различных параметрах процесса [19] плотность образцов возрастает при увеличении плотности энергии излучения и достигает максимального значения (97,9 %) при 139 Дж/мм<sup>3</sup> (рис. 6, II и 7, б).

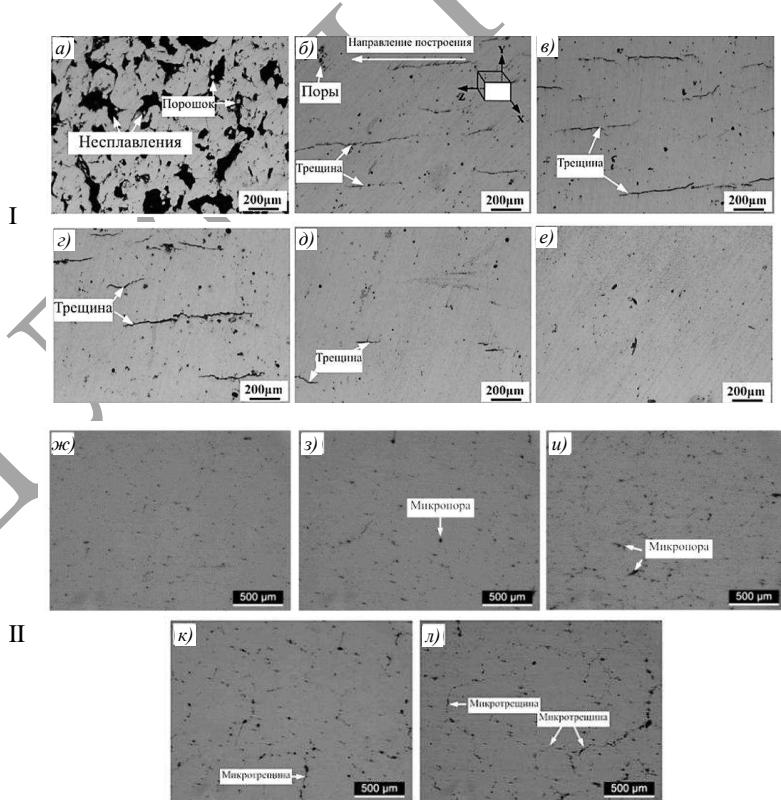


Рис. 6. Микроструктура синтезированных образцов из сплава состава AA7075–0,39Sc–0,23Zr (I) при плотности энергии излучения 44 (а), 66 (б), 111 (в), 222 (г), 333 (д), 375 Дж/мм<sup>3</sup> (е) [16] и сплава состава Al–6,2Mg–0,36Sc–0,1Zr (II) при плотности энергии излучения 139 (ж), 111 (з), 104 (и), 93 (ж), 81 Дж/мм<sup>3</sup> (л) [19]

Таблица 2

Параметры селективного лазерного сплавления, оборудование и плотность синтезированных алюминиевых сплавов

| Сплав/система                          | Оборудование для синтеза легирования | Параметры селективного лазерного сплавления |                                       |                           |                       |                                       |                       | Размер зерна, мкм                  |
|--|--------------------------------------|---|---------------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
|  |                                      | Мощность лазера, Вт                         | Скорость сканирования, мм/с           | Толщина слоя порошка, мкм | Шаг сканирования, мкм | Энергия излучения, Дж/мм <sup>2</sup> | Плотность сплава *, % |                                    |
| AA6061-0,15Sc [13]                     | N/d**                                | 200-350                                     | 1000-2500                             | 40                        | 35-70                 | 20-150                                | 91,5-98,98            | До 1/40***                         |
| Al-4,24Cu-1,97Mg-0,56Mn+(0-2,5Zr) [14] | LSNF-1                               | 200   | 83; 167; 250; 333; 417; 500; 583; 667 | 40                        | 90                    | N/d                                   | 94,5-99,9             | 12,9; 8,78; 1,15; 0,98; 0,85; 1,04 |
| AA7075-0,39Sc-0,23Zr [16]              | EOS M290                             | 200; 240; 280; 320; 360                     | 400; 800; 1200; 1600; 2000            | 30                        | 80; 100; 120          | 27,8-375                              | 82-99,7               | 4,1-2,23                           |
| Al-14,1Mg-0,47Si-0,31Sc-0,17Zr [17]    | SLM solutions                        | 80; 120; 160; 200; 240                      | 200; 500; 1000                        | 30                        | 100                   | 80-333,3                              | 98-99,4               | 2,07-1,72                          |
| Al-3,4Mg-1,8Se-0,23Zr [9]              | Farsoon FS271M                       | 1600; 800                                   | 30                                    | 100                       | 77,1; 154,2           | N/d                                   | (0,8-1,5)/10          | N/d                                |
| AA5083-0,89Zr [18]                     | Addalloy [12, 35]                    | 200-350                                     | 50-1400                               | 30                        | 130                   | N/d                                   | 96,7-99,4             | N/d                                |
| Al-6,2Mg-0,36Sc-0,1Zr [19]             | Concept Laser M2                     | 200-450                                     | 500-1200                              | 30                        | 120                   | 80-140                                | 96,4-97,9             | (5/10)-40***                       |
| Salmalloy [24-27]                      |                                      | 200   | 200-800                               | 30                        | 135-150               | 56-247                                | 99,2-99,9             | (0,3-0,7)/(5-10)***                |
| Al-4,2Mg-0,4Sc-0,2Zr [20]              |                                      | 325   | 1800-3600                             | 30                        | 135; 150; 165         | 238; 115                              | 99,5; 99,3            | 1,3/40***                          |

\* Относительная плотность образца катаного полуфабриката.

\*\* Нет данных.

\*\*\* Равноосные/столбчатые.

Исследование образцов из порошка, состав которого соответствует составу сплава 6061, модифицированного 0,15 % Sc, показало, что значения плотности энергии излучения, соответствующие наибольшей относительной плотности образцов (до 99,98 %), находятся в интервале от 55 до 70 Дж/мм<sup>3</sup> (рис. 7, а) [13]. При синтезе сплава Scalmalloy (рис. 7, в) высокие значения плотности ( $\geq 99,5\%$ ) достигаются при увеличении плотности энергии излучения до значения 125 Дж/мм<sup>3</sup>, что соответствует скорости сканирования  $< 320$  мм/с при шаге сканирования 165 мкм или скорости  $< 395$  мм/с при шаге сканирования 135 мкм [27].

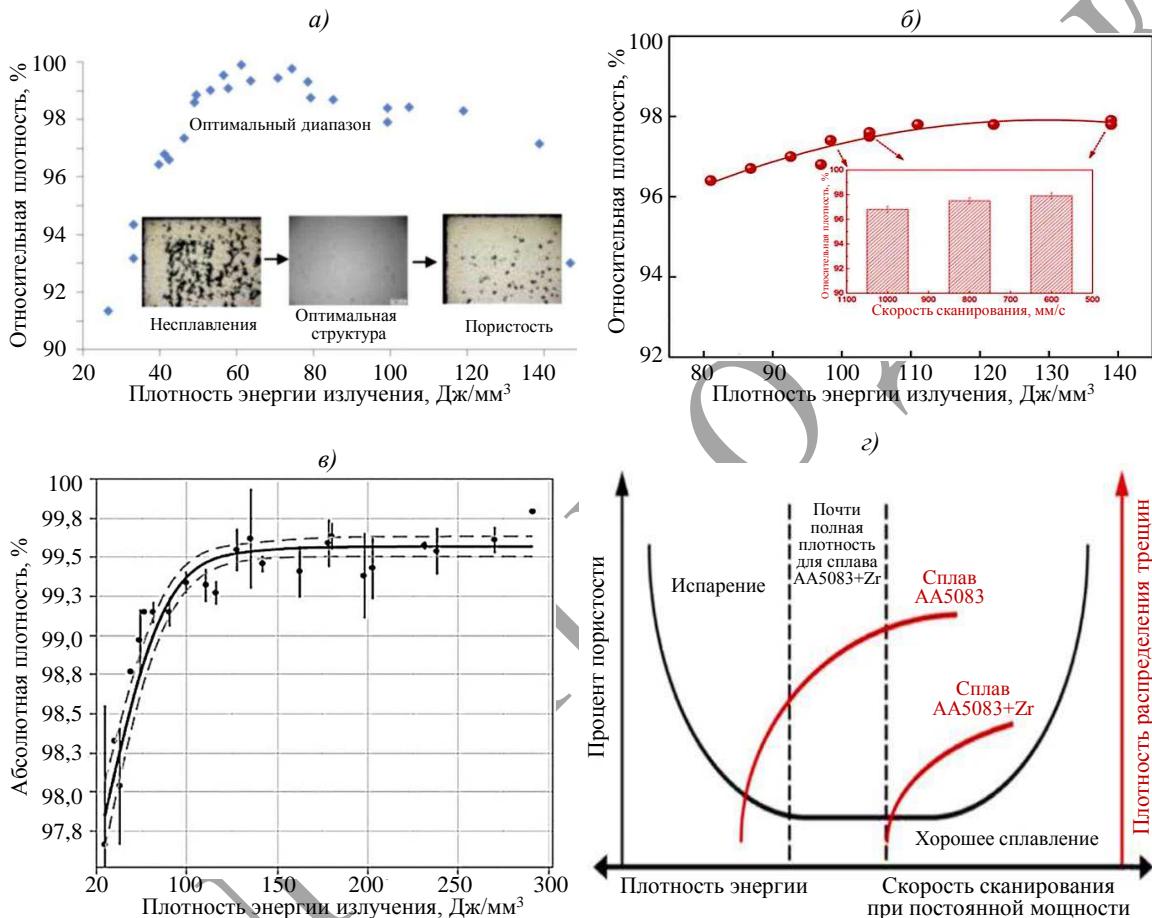


Рис. 7. Влияние плотности энергии излучения на плотность синтезированных образцов из сплавов: а – AA6061–0,15Sc [13]; б – Al–6,2Mg–0,36Sc–0,1Zr [19]; в – Scalmalloy [27]; г – AA5083–Zr [18]

Исследования структуры сплавов с добавками Sc и Zr, синтезированных по различным режимам, показывают, что в том случае, когда плотность энергии излучения невелика и количества получаемой порошком энергии недостаточно для полного равномерного проплавления, следует ожидать высокой пористости [13, 16–19, 27, 36–38]. Увеличение потребляемой порошком энергии приводит к повышению температуры расплава, что способствует снижению его динамической вязкости (в соответствии с выражением (1)) и более эффективному заполнению пор в синтезируемом материале. Например, в работе [19] рост плотности образцов из сплава состава Al–6,2Mg–0,36Sc–0,1Zr, наблюдаемый при увеличении плотности энергии излучения, связывают со снижением вязкости жидкости и увеличением времени ее нахождения в системе в ходе кристаллизации, что в свою очередь способствует смачиванию, растекаемости и более эффективному заполнению микропор (рис. 6, II и 7, б). При этом, если величина

плотности энергии излучения слишком большая, то пористость также будет высокой [13, 16–19, 27, 36–38], что следует связывать с образованием водорода в результате испарения воды из оксидной пленки.

Ранее приведенное описание подтверждается данными, приведенными на рис. 7. Все кривые изменения плотности или пористости в зависимости от плотности энергии излучения демонстрируют схожий характер. Увеличение удельного энергопотребления в ходе синтезирования изначально способствует нарастанию плотности образцов, однако в дальнейшем темп роста замедляется.

В соответствии с выражением (2), одним из параметров, влияющих на энерговложение в процессе синтезирования, является скорость сканирования. Увеличение скорости сканирования способствует росту производительности процесса, однако при этом снижается плотность энергии излучения, что может привести к неравномерному проплавлению порошка, образованию пор и трещин. С этой точки зрения полезно ввести термин – пороговая скорость, т. е. максимально возможная скорость, гарантирующая полное проплавление порошка и получение монолитных образцов с минимальным количеством трещин. Исследование синтезированных образцов из сплава состава Al–4,24Cu–1,97Mg–0,56Mn с добавками Zr различной концентрации (0–2,5Zr), а также процесса синтеза сплава состава AA5083–0,89Zr показывает, что пороговую скорость возможно повысить путем легирования Zr.

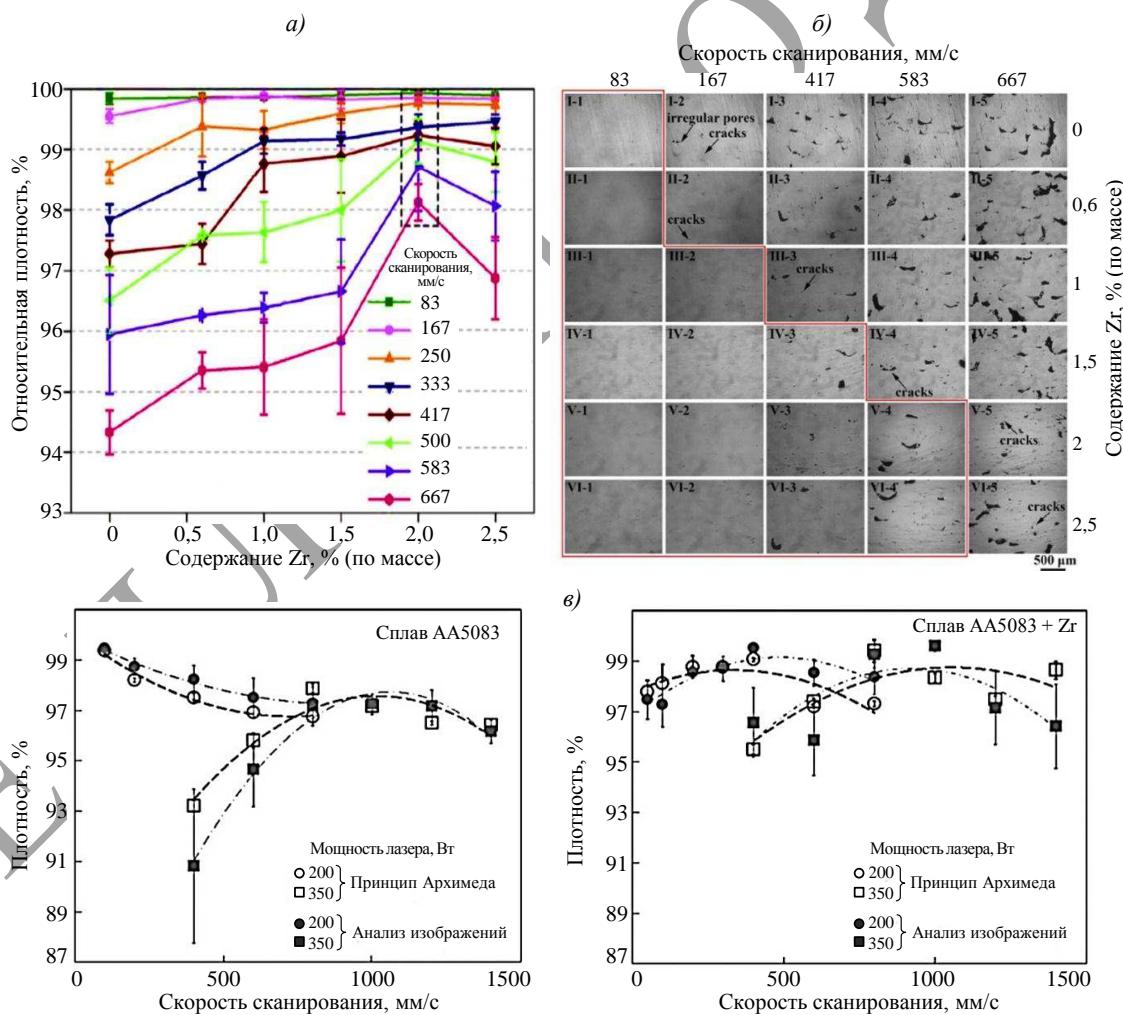


Рис. 8. Влияние содержания Zr и скорости сканирования на плотность (a) и микроструктуру (б) сплава состава Al–4,24Cu–1,97Mg–0,56Mn + (0–2,5Zr) [14], а также на плотность сплава AA5083–Zr (в) [18]

На рис. 8, *a*, *b* показано, что добавки Zr в состав сплава Al–4,24Cu–1,97Mg–0,56Mn + (0–2,5Zr) позволяют увеличить пороговую скорость в ходе сканирования с 83 до 583 мм/с. Изображения микроструктуры (рис. 8, *b*) демонстрируют снижение количества пор и трещин в образцах с возрастанием содержания Zr. Зависящая от количества пор и трещин плотность образцов увеличивается с ростом содержания Zr, но при достижении концентрации, соответствующей значениям большим, чем 2 %, плотность снижается. Таким образом, в работе [14] выделена область оптимальных скоростей сканирования для сплава состава Al–4,24Cu–1,97Mg–0,56Mn с добавками Zr различной концентрации (0–2,5Zr) (рис. 8, *b*).

Варьирование скоростей сканирования при послойном синтезе образцов из сплава марки AA5083 с добавками Zr и без него показывает, что наибольший положительный эффект на плотность образцов, оказывает легирование цирконием при скоростях сканирования в диапазоне от ~400 до ~1300 мм /с (рис. 8, *c*) [18].

Размер зерен и процентное соотношение числа равноосных мелких кристаллитов относительно крупных (столбчатых) кристаллитов в структуре сплавов в результате синтеза изменяется в зависимости от параметров сканирования, что показано на рис. 9.

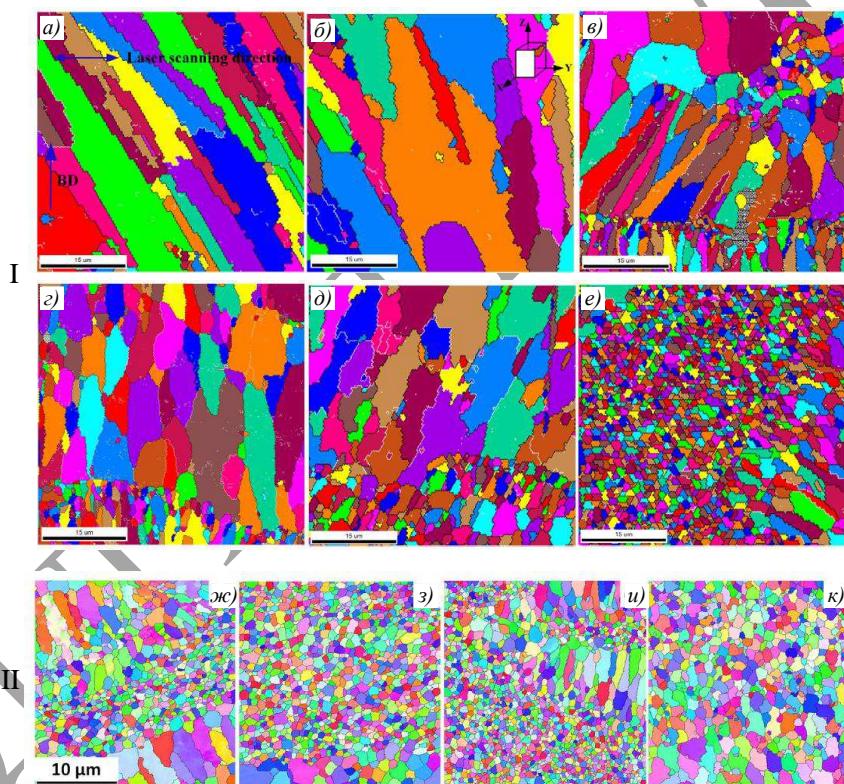


Рис. 9. Микроструктура синтезированных образцов из сплава состава AA7075–0,39Sc–0,23Zr (I) при плотности энергии излучения 44 (*a*), 66 (*b*), 111 (*c*), 222 (*d*), 333 (*e*), 375 Дж/мм<sup>3</sup> (*e*) [16] и сплава состава Al–3,4Mg–1,8Sc–0,23Zr (II) при плотности энергии активации 77,1 (*ж*, *и*) и 154,2 Дж/мм<sup>3</sup> (*з*, *к*) и температуре платформы 35 (*ж*, *з*) и 200 °C (*и*, *к*) [15]

Средний размер зерен в структуре синтезированного сплава состава AA7075–0,39Sc–0,23Zr уменьшается при увеличении плотности энергии излучения (рис. 9, I). В микроструктуре образцов, синтезированных при плотности энергии 375 Дж/мм<sup>3</sup>, не наблюдается образования столбчатых кристаллитов, а средний размер равноосных кристаллитов составляет 0,78 мкм, что на 84 % меньше, чем в микроструктуре образцов, синтезированных при плотности энергии излучения 66 Дж/мм<sup>3</sup> [16]. Исследование

сплава состава Al–3,4Mg–1,8Sc–0,23Zr показывает, что при увеличении плотности энергии излучения с 77,1 до 154,2 Дж/мм<sup>3</sup> процентное содержание равноосных зерен в структуре растет, размер их при этом изменяется незначительно (рис. 9, II). Имеет значение также увеличение температуры подогрева платформы. При синтезировании сплава состава Al–3,4Mg–1,8Sc–0,23Zr подогрев платформы до 200 °C способствует увеличению числа равноосных зерен в структуре. В результате синтез образцов с плотностью энергии излучения 154,2 Дж/мм<sup>3</sup> и температурой подогрева платформы, равной 200 °C, обеспечивает получение микроструктуры, полностью состоящей из равноосных зерен размером 1,5 мкм [15].

Уменьшение среднего размера зерен в структуре сплавов, содержащих Sc и Zr, происходит в результате увеличения удельного энерговложения при проведении синтеза, что способствует увеличению объема ванны расплава, а это приводит к уменьшению скорости кристаллизации и выделению интерметаллидов Al<sub>3</sub>(Sc, Zr). Увеличение температуры подогрева платформы приводит к снижению градиента температур на фронте кристаллизации, являющегося (как и скорость кристаллизации) одним из основных параметров процесса роста кристаллов. За счет этого увеличение температуры подогрева платформы способствует увеличению числа равноосных мелких кристаллитов в структуре синтезированного материала.

Параметры сканирования также влияют на фазовый состав синтезируемого материала. Например, изменение скорости сканирования сплава Scalmalloy влияет на количество частиц Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) в структуре. При синтезе образцов с высокой скоростью сканирования (3000 мм/с) в структуре не обнаруживается выделений интерметаллидов (рис. 10, б). При снижении скорости сканирования до 1800 мм/с на дне ванны расплава появляются когерентные сферические выделения радиусом 10–40 нм, при этом в центральной части их существенно меньше (рис. 10, а) [20].

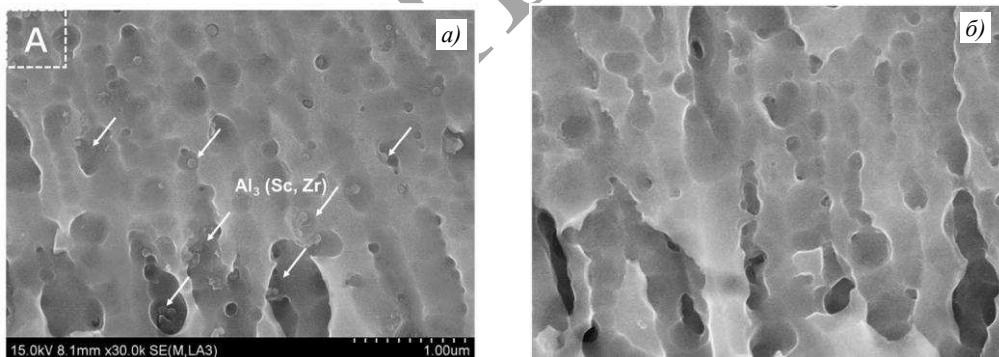


Рис. 10. Микроструктура сплава Scalmalloy при скорости сканирования 1800 (а) и 3000 мм/с (б) [20]

Отсутствие выделений интерметаллидов Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) в структуре образцов, синтезируемых с высокими скоростями, следует связывать с уменьшением времени существования жидкой фазы, наблюдаемым вследствие снижения объема ванны расплава.

Шероховатость синтезируемых образцов также зависит от параметров сканирования. Чем больше удельный объем энерговложения, тем меньше шероховатость поверхности. Это подтверждается исследованиями сплавов составов Al–6,2Mg–0,36Sc–0,1Zr; AA7075–0,39Sc–0,23Zr и Al–14,1Mg–0,47Si–0,31Sc–0,17Zr в работах [19, 16, 17]. Так, при увеличении плотности энергии с 44 до 375 Дж/мм<sup>3</sup> в процессе синтеза сплава состава AA7075–0,39Sc–0,23Zr, шероховатость поверхности образцов уменьшается с 20,1 до 8,5 (рис. 11, а).

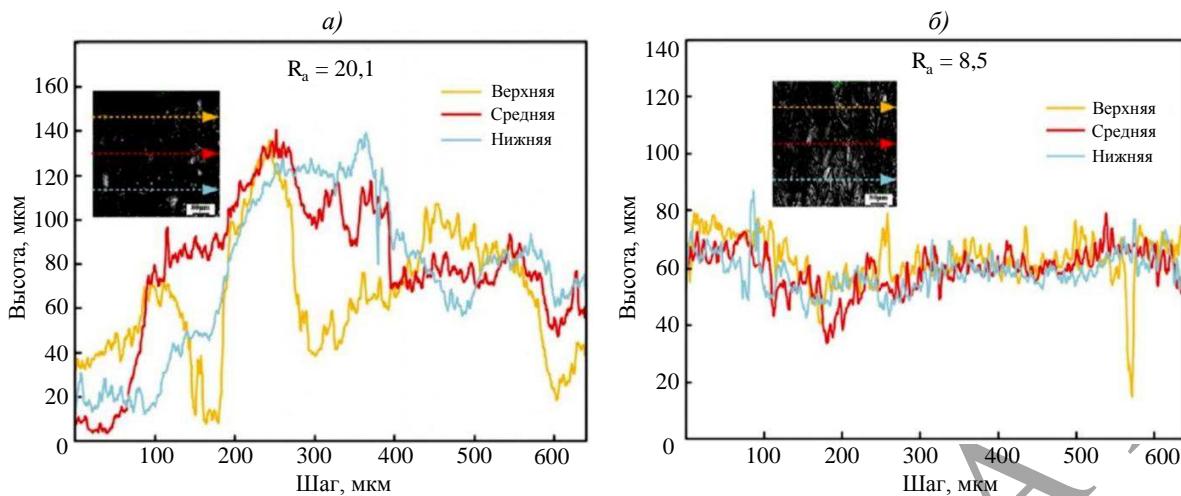


Рис. 11. Влияние плотности энергии излучения 44 (а) и 375 Дж/мм<sup>3</sup> (б) на шероховатость поверхности образцов из сплава состава AA7075–0,39Sc–0,23Zr [16]

Уменьшение шероховатости образцов, наблюдаемое при увеличении плотности энергии излучения, связано с ростом объема ванны расплава.

При варьировании параметров сканирования наблюдается также некоторое изменение механических свойств. Зависимость изменения механических свойств от плотности энергии излучения имеет неоднозначный характер, что показано на примере исследований сплавов составов Al–14,1Mg–0,47Si–0,31Sc–0,17Zr, Al–6,2Mg–0,36Sc–0,1Zr и сплава Scalmalloy в работах [17, 19, 23]. Исследование сплава состава Al–14,1Mg–0,47Si–0,31Sc–0,17Zr [17] показывает, что при постоянной скорости сканирования, соответствующей 500 мм/с, предел прочности при испытании на растяжение сначала возрастает, а затем снижается с увеличением мощности излучения. Наименьший уровень свойств (предел прочности 359 МПа, относительное удлинение 1,97 %) наблюдается при параметрах процесса, соответствующих значениям мощности лазера 240 Вт и скорости сканирования 500 мм/с. Наибольшей прочностью ( $\sigma_b = 510$  МПа) обладают образцы, синтезированные при мощности лазера 200 Вт и скорости сканирования 500 мм/с, а наибольшей пластичностью ( $\delta = 9$  %) – образцы, синтезированные при значениях этих параметров: 240 Вт и 1000 мм/с. Изменение механических свойств в сплавах с добавками Sc и Zr, наблюдаемое при изменении параметров сканирования, связано с изменением фазового состава, процентного содержания пор и трещин в материале, а также размера зерна. Следует отметить, что для сплавов, содержащих Sc и Zr, более существенное влияние на механические свойства (относительно влияния параметров сканирования) оказывают температурно-временные параметры термической обработки, что показано в исследованиях сплавов составов Al–4,52Mn–1,32Mg–0,79Sc–0,74Zr–0,05Si–0,07Fe, Al–3,60Mg–1,18Zr, AA5083–0,89Zr и Al–Mg–Sc–Zr–Cu в работах [20, 35, 18, 37].

Неоднозначно изменяется (в зависимости от параметров сканирования) также и твердость синтезируемых образцов, что описано в исследованиях сплавов Scalmalloy и Al–Mg–Sc–Zr–Cu в работах [24, 37]. Однако некоторые исследования однозначно демонстрируют возрастание твердости при увеличении удельного энерговложения при проведении синтеза образцов (рис. 12).

Например, при синтезировании образцов из сплава состава Al–4,2Mg–0,4Sc–0,2Zr наблюдается уменьшение твердости с возрастанием скорости сканирования. В работе [20] это объяснено изменением доминирующего механизма упрочнения

с твердорастворного на дисперсионное вследствие выделения интерметаллидов  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ .

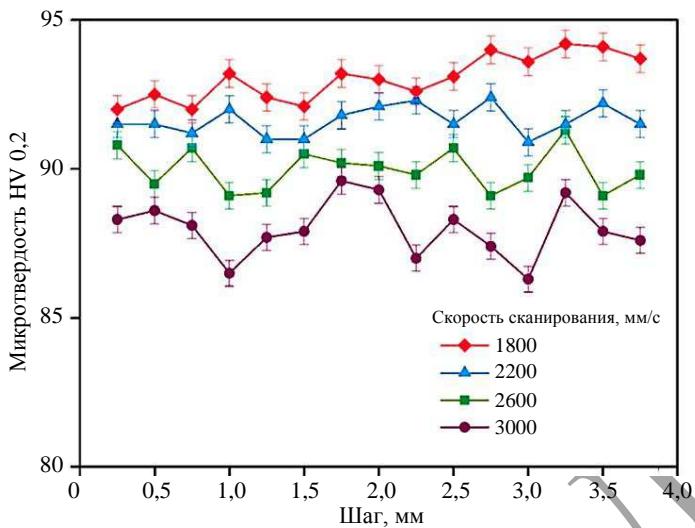


Рис. 12. Изменение твердости сплава состава  $\text{Al}-4,2\text{Mg}-0,4\text{Sc}-0,2\text{Zr}$  в зависимости от параметров сканирования [20]

### Заключения

Модифицирование алюминиевых сплавов скандием и цирконием обеспечивает снижение склонности к горячеломкости и ползучести, а также способствует упрочнению сплава за счет уменьшения среднего размера зерна и увеличения количества границ, тормозящих движение дислокаций.

Для того чтобы добиться увеличения числа равноосных мелких кристаллитов в структуре, необходимо обеспечить такие температурно-скоростные условия кристаллизации сплава, которые будут способствовать выделению большого числа интерметаллидов  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ . В ряде случаев это достигается увеличением удельного энерговложения при проведении синтеза, что способствует росту объема ванны расплава и снижению скорости кристаллизации. Кроме того, уменьшению среднего размера зерна также может способствовать увеличение температуры платформы, что приводит к снижению градиента температур на фронте кристаллизации.

Зависимость механических свойств от плотности энергии излучения синтезированных образцов из алюминиевых сплавов, легированных скандием и цирконием, проявляется неоднозначно. Вероятно, это объясняется тем, что на уровень механических свойств влияют несколько факторов: фазовый состав, процентное содержание пор и трещин в материале, а также размер зерна. При этом значения этих факторов, благоприятно влияющие на уровень механических свойств, достигаются при различных величинах плотности энергии излучения.

### Библиографический список

- Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. № 2 (11). С. 52–55.
- Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // Металлы Евразии. 2017. № 1. С. 2–6.
- Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В., Прагер С.М. Эволюция структуры и свойств высокочромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч. I // Материаловедение. 2019. № 3. С. 9–17. DOI: 10.31044/1684-579X-2019-0-3-9-17.

4. Мазалов И.С., Евгенов А.Г., Прагер С.М. Перспективы применения жаропрочного структурно-стабильного сплава ВЖ159 для аддитивного производства высокотемпературных деталей ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S1 (43). С. 3–7. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-3-7.
5. Евгенов А.Г., Базылева О.А., Королев В.А., Аргинбаева Э.Г. Перспективы применения сплава на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al типа ВКНА-4УР в аддитивных технологиях // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S1 (43). С. 31–35. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-31-35.
6. Рябов Д.К., Зайцев Д.В., Дынин Н.В., Иванова А.О. Изменение структуры сплава АК9ч., полученного селективным лазерным спеканием, в процессе термической обработки // Труды ВИАМ. 2016. № 9 (45). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-9-3-3.
7. Nikolaev G.A., Fridlyander I.N., Arbusov Yu.P. Svarivayemye aliuminievye splavy. M.: Metallurgiya, 1990. 146 s.
8. Zolotorevskiy V.S., Belov N.A. Metallovedenie liteynykh aliuminievykh splavor. M.: MISiC, 2005. 374 s.
9. Novikov I.I. Gorjachelomkost' tsvetnykh metallov i splavor. M.: Nauka, 1966. C. 29–45.
10. Pozdnjakov A.B., Zolotorevskiy V.S., Xomutov M.G. Gorjachelomkost' liteynykh aliuminievykh splavor. M.: MISiC, 2014. C. 80–143.
11. Awd M., Tenkamp J., Hitler M. et al. Comparison of microstructure and mechanical properties of Scalmalloy Produced by Selective Laser Melting and Laser Metal Deposition // Materials. 2018. No. 11. P. 24–29. DOI: 10.3390/ma11010017.
12. Griffiths S., Rossell M.D., Croteau J. et al. Effect of laser rescanning on the grain microstructure of a selective laser melted Al–Mg–Zr alloy // Materials Characterization. 2018. No. 143. P. 34–42. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.03.033.
13. Qbau N., Nam N.D., Ca N.X., Hien N.T. The crack healing effect of scandium in aluminum alloys during laser additive manufacturing // Journal of Manufacturing Processes. 2020. No. 50. P. 241–246. DOI: 10.1016/j.jmapro.2019.12.050.
14. Nie X., Zhang H., Zhu H. et al. Effect of Zr content on formability, microstructure and mechanical properties of selective laser melted Zr modified Al–4,24Cu–1,97Mg–0,56Mn alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2018. No. 764. P. 977–986. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.032.
15. Yang K.V., Shi Y., Palm F. et al. Columnar to equiaxed transition in Al–Mg(–Sc)–Zr alloys produced by // Scripta Materialia. 2018. No. 145. P. 113–117. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.10.021.
16. Lei Z., Bi J., Chen Y. et al. Effect of energy density on formability, microstructure and microhardness of selective laser melted Sc- and Zr-modified 7075 aluminum alloy // Powder Technology. 2019. No. 365. P. 594–606. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.08.082.
17. Bi J., Lei Z., Chen Y. et al. Densification, microstructure and mechanical properties of an Al–14,1Mg–0,47Si–0,31Sc–0,17Zr alloy printed by selective laser melting // Materials Science & Engineering A. 2020. No. 774. P. 138–150. DOI: 10.1016/j.msea.2020.138931.
18. Zhou L., Hyer H., Parkav S. et al. Microstructure and mechanical properties of Zr-modified aluminum alloy 5083 manufactured by laser powder bed fusion // Additive Manufacturing. 2019. No. 28. P. 485–496. DOI: 10.1016/j.addma.2019.05.027.
19. Li R., Wang M., Yuan T. et al. Selective laser melting of a novel Sc and Zr modified Al–6,2Mg alloy: Processing, microstructure, and properties. 2017. No. 319. P. 117–128. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.06.050.
20. Zhang H., Gua D., Yanga J. et al. Selective laser melting of rare earth element Sc modified aluminum alloy: Thermodynamics of precipitation behavior and its influence on mechanical properties // Additive Manufacturing. 2018. No. 23. P. 1–12. DOI: 10.1016/j.addma.2018.07.002.
21. Lathabai S. Additive Manufacturing of Aluminium-Based Alloys and Composites // Fundamentals of Aluminium Metallurgy. Elsevier, 2018. P. 73–80. DOI: 10.1016/B978-0-08-102063-0.00002-3.
22. Schmidtke K., Palm F., Hawkins A., Emmelmann C. Process and Mechanical Properties: Applicability of a Scandium modified Al-alloy for Laser Additive Manufacturing // Physics Procedia. 2011. No. 12. P. 369–374. DOI: 10.1016/j.phpro.2011.03.047.

23. Spierings A.B., Dawson K., Voegtlin M. et al. Microstructure and mechanical properties of as-processed scandium-modified aluminium using selective laser melting // CIRP Annals-Manufacturing Technology. 2016. No. 65. P. 213–216. DOI: 10.1016/j.cirp.2016.04.057.
24. Spierings A.B., Dawson K., Kern K. et al. SLM-processed Sc- and Zr-modified Al–Mg alloy: Mechanical properties and microstructural effects of heat treatment // Materials Science & Engineering. 2017. No. 701. P. 264–273. DOI: 10.1016/j.msea.2017.06.089.
25. Spierings A.B., Dawson K., Heeling T. et al. Microstructural features of Sc- and Zr-modified Al–Mg alloys processed by selective laser melting // Materials and Design. 2017. No. 115. P. 52–63. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.11.040.
26. Spierings A.B., Dawson K., Dumitraschkevitz P. et al. Microstructure characterization of SLM-processed Al–Mg–Sc–Zr alloy in the heat treated and HIPed condition // Additive Manufacturing. 2018. No. 20. P. 173–181. DOI: 10.1016/j.addma.2017.12.011.
27. Spierings A.B., Dawson K., Uggowitzer P.J., Wegener K. Influence of SLM scan-speed on microstructure, precipitation of Al<sub>3</sub>Sc particles and mechanical properties in Sc- and Zr-modified Al–Mg alloys // Materials and Design. 2018. No. 140. P. 134–143. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.11.053.
28. Дынин Н.В., Иванова А.О., Хасиков Д.В., Оглодков М.С. Селективное лазерное сплавление алюминиевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2017. № 8 (56). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-2-2.
29. Jia Q., Rometsch P., Kürnsteiner P. et al. Selective laser melting of a high strength Al–Mn–Sc alloy: Alloy design and strengthening mechanisms // Acta Materialia. 2019. No. 171. P. 108–118. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.04.014.
30. Лукин В.И. Влияние легирующих элементов Sc, Mn на свариваемость сплавов системы Al–Mg–Sc–Mn–Zr // Сварочное производство. 1996. № 6. С. 202–214.
31. Довбыш В.М., Забеднов П.В., Зленко М.А. Аддитивные технологии и изделия из металла // Библиотечка литейщика. 2012. № 6. С. 29–32.
32. Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. Additive manufacturing of metals // Acta Materialia. 2016. No. 117. P. 371–392. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.019.
33. Баксанова Ю.А., Максимов П.В. Обзор методов аддитивного формирования изделий // Международный научно-технический журнал. 2016. № 9. С. 6–9. DOI: 10.18577/2307-3348-2016-0-3-9-1.
34. Логинова И.С., Чурюмов А.Ю., Поздняков А.В., Солонин А.Н. Исследование микроструктуры алюминиевого сплава Al–5%Mg–0,6%Zr–0,55%Sc // Технология легких сплавов. 2018. № 2. С. 15–21.
35. Croteau J., Griffiths S., Rossell M. et al. Microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Zr alloys processed by selective laser melting // Acta Materialia. 2018. No. 153. P. 35–44. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.04.053.
36. Логинова И.С. Исследование формирования структуры в процессе лазерной обработки алюминиевых сплавов, предназначенных для аддитивных технологий: дис. ... канд. техн. наук. М., 2019. С. 13–15.
37. Shi Y., Yang K., Kairy S.K. et al. Effect of platform temperature on the porosity, microstructure and mechanical properties of an Al–Mg–Sc–Zr alloy fabricated by selective laser melting // Materials Science & Engineering A. 2018. No. 711. P. 4–11. DOI: 10.1016/j.msea.2018.06.049.
38. Koutny D., Skulina D., Pantelejev L. et al. Processing of Al–Sc aluminum alloy using SLM technology // Procedia CIRP. 2018. No. 74. P. 44–48. DOI: 10.1016/j.procir.2018.08.027.

УДК 678.027

*Н.Ю. Серебренникова<sup>1</sup>, Ю.Н. Недедова<sup>1</sup>, А.А. Селиванов<sup>1</sup>,  
А.В. Коваленко<sup>1</sup>, П.С. Огурцов<sup>2</sup>, В.А. Соловьев<sup>2</sup>*

## АВТОКЛАВНОЕ ФОРМОВАНИЕ ОБШИВОК НИЖНЕЙ ПАНЕЛИ КРЫЛА ИЗ ПЛИТ СПЛАВА 1441

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-35-44

*Рассмотрены основные особенности процесса автоклавного формования деталей сложной геометрической формы из плит среднепрочного сплава 1441, совмещенного со старением до состояния термической обработки Т11. Приведены результаты моделирования процесса автоклавного формования фрагментов обшивок нижней панели крыла из сплава 1441 и определены температурно-временные параметры данного процесса. Обобщены результаты исследований механических и коррозионных характеристик фрагментов нижней панели крыла. Показана возможность получения высокой точности геометрических размеров элементов сложной формы при обеспечении однородности характеристик по всей площади деталей.*

**Ключевые слова:** метод автоклавного формования, моделирование, напряженно-деформированное состояние, плита, сплав 1441, обшивка крыла.

N.Yu. Serebrennikova<sup>1</sup>, Yu.N. Nefedova<sup>1</sup>, A.A. Selivanov<sup>1</sup>,  
A.V. Kovalenko<sup>1</sup>, P.S. Ogurtsov<sup>2</sup>, V.A. Soloviev<sup>2</sup>

## AUTOCLAVE MOLDING OF LOWER WING PANEL SKINS FROM 1441 ALLOY PLATES

The paper considers the main features of the process of autoclave molding of complex geometric shape parts from plates of medium-strength alloy 1441, combined with aging to the state of T11 heat treatment. The article provides the results of modeling of the autoclave molding process of skin fragments of the lower wing panel made of 1441 alloy, and the temperature-time parameters of this process determined during the research. The paper generalizes the results of examination of mechanical and corrosion characteristics of the fragments of the lower wing panel. The possibility of obtaining high accuracy of geometry of complex shaped elements while ensuring uniformity of characteristics in the entire area of parts is shown.

**Keywords:** autoclave molding method, modeling, stress-strain state, plate, 1441 alloy, wing skin.

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

<sup>2</sup>Публичное акционерное общество «Воронежское акционерное самолетостроительное общество» [Public Joint Stock Company «Voronezh Joint Stock Aircraft Building Company»]; e-mail: admin@air.vrn.ru

### Введение

В авиастроении активно ведется работа по исследованию процессов формообразования крупногабаритных панелей крыла самолета из алюминиевых сплавов. Существующие способы формообразования таких панелей путем деформирования на прессах, дробеструйной обработки и ручной выколотки на болванках являются многопереходными трудоемкими процессами и требуют специального технологического оснащения

и высокой квалификации исполнителя [1–4]. Аддитивные технологии в основном применяются для изготовления сложнопрофильных деталей, ограниченных размеров [5]. Использование технологии формообразования материала с применением автоклавного оборудования позволяет получить требуемую форму панели и заданные механические свойства детали за одну операцию, так как имеется возможность совместить процессы формообразования и термической обработки, что приводит к существенному сокращению цикла изготовления детали. При формообразовании в автоклаве давление равномерно распределено по контуру заготовки и плавно вдавливает ее в матрицу, не создавая зон локальных концентраций в материале. Рабочий контур жесткой матрицы должен соответствовать теоретическому контуру панели крыла, скорректированному на величину пружинения заготовки [6–10]. За рубежом подобные технологии получили широкое применение при изготовлении крупногабаритных панелей крыла современного самолета A-380 компании Airbus [11–14].

Цель данной работы – исследование структуры, механических и коррозионных характеристик формообразованных фрагментов нижних обшивок панелей крыла из плит сплава 1441-T11, изготовленных автоклавным методом по разработанным режимам.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 8.1. «Высокопрочные свариваемые алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы пониженной плотности с повышенной вязкостью разрушения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

### Материалы и методы

Комплексному исследованию подвергали конструктивно-подобные образцы (КПО) фрагментов нижних обшивок крыла размером 600×2000 мм из плит толщиной 15 мм сплава 1441 после механической обработки до нужных размеров, предварительной термической обработки на ОАО «КУМЗ» и последующего формообразования в автоклаве в промышленных условиях самолетостроительного предприятия ПАО «ВАСО».

Автоклав фирмы Scholz (размеры внутреннего пространства 3000×16000 мм) обеспечивает регулируемый и равномерный нагрев заготовки по всей площади, отклонения температурного поля не превышают  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ , отклонения давления от номинального значения – не более  $\pm 1,5\%$ .

С учетом имеющегося опыта ФГУП «ВИАМ» в области разработки режимов термообработки полуфабрикатов из алюминиевых деформируемых сплавов систем Al–Zn–Mg–Cu и Al–Cu–Mg–Li [15–23], проводили предварительную термообработку плит для последующего формообразования заготовок в автоклаве при повышенной температуре.

Исследования структуры образцов, вырезанных из фрагментов обшивок, проводили методом просвечивающей электронной микроскопии в соответствии с ММ 1.595-17-351-2008.

Механические испытания при растяжении при температуре 20 °C плит из сплава 1441 проводили на образцах с начальной расчетной длиной  $l_0 = 5,65 \sqrt{F_0}$  в соответствии с ГОСТ 1497–84 на испытательной машине Zwick Roell Z100 ТЕМ. Механические свойства при растяжении формообразованных фрагментов обшивок исследовали на образцах в продольном направлении, вырезанных из центральных и периферийных зон фрагментов.

Коррозионную стойкость фрагментов обшивок оценивали по склонности к распивающей (РСК) и межкристаллитной коррозии (МКК) на образцах, вырезанных

в продольном направлении относительно направления проката плит. Испытания на РСК проводили по ГОСТ 9.904–82 в рабочих емкостях при полном погружении в течение 7 сут в раствор № 4 образцов размером 40×60 мм. Испытания на МКК образцов размером 10×20 мм проводили по ГОСТ 9.021–74 в рабочих емкостях при полном погружении в течение 6 ч в раствор № 2 при температуре 30 °С.

Моделирование трехмерных электронных моделей фрагментов нижней обшивки крыла из сплава 1441 проводили при помощи программ Siemens NX11 с расчетным модулем NX Nastran.

Фрезерование плит из сплава 1441 для получения заготовок требуемой геометрической формы, включая изготовление отверстий под «люки–лазы», осуществляли с помощью трехкоординатного фрезерного станка с ЧПУ Protek Concept 4020 CU 16R 1T в соответствии с чертежом.

Соответствие геометрических размеров рабочего контура отформованных фрагментов обшивок панелей крыла геометрическим параметрам теоретического контура электронной модели фрагментов проверяли с помощью лазерного трекера Absolute Tracker AT 960 фирмы Leica, оснащенного беспроводным датчиком-щупом T-Probe.

Сканирование поверхности фрагментов обшивок, помещенных в технологическую матрицу, проводили с шагом 50 мм по пяти контрольным сечениям. Предварительно задавали три базовые точки – крайние угловые точки фрагментов панели и крайние угловые точки в электронной модели. В программе SPATIAL ANALYSER сопоставляли данные сканирования с теоретическим контуром электронных моделей фрагментов.

### Результаты и обсуждение

Совместно с ПАО «Ил» для разработки технологии автоклавного формования выбран фрагмент нижней обшивки крыла самолета Ил-114-300, характеризующийся сложной конфигурацией поверхности ввиду перепадов толщин (от 3,5 до 13,0 мм) и наличия отверстий под «люки–лазы», с целью замены традиционного алюминиевого сплава 1163, из которого в настоящее время изготавливается нижняя обшивка панели крыла, на высокомодульный алюминий–литиевый сплав 1441 пониженной плотности.

Сплав 1441 является ресурсным среднепрочным алюминий–литиевым сплавом, обладающим определенными преимуществами по плотности, модулю упругости, трещиностойкости перед распространенными традиционными ресурсными сплавами типа Д16, в связи с чем возможность применения данного сплава взамен сплава 1163 и технологии автоклавного формования представляется целесообразным технологическим решением.

В производственных условиях ОАО «КУМЗ» проведена отработка режимов термической обработки (старения) плит из алюминий–литиевого сплава 1441 для последующего автоклавного формования. Опробованы различные варианты режимов предварительного старения и последующего достаривания (имитация процесса автоклавного формования) и определены механические и коррозионные свойства плит из сплава 1441. По результатам проведенных исследований влияния температуры и продолжительности выдержки на механические и коррозионные свойства плит из сплава 1441 выбран оптимальный режим предварительной термической обработки, который после достаривания нижней обшивки крыла в автоклаве обеспечивал свойства на уровне свойств плит из сплава 1441 в состоянии Т11.

В современном машиностроении применяются качественно новые подходы к разработке технологий формообразования с изменяющимися параметрами процесса, такими как давление ( $P_\phi$ ), температура ( $T_\phi$ ), продолжительность выдержки ( $t_\phi$ ). Применение компьютерного моделирования позволяет многократно сократить время и затраты

на разработку новых технологий по сравнению с методами, основанными на анализе экспериментальных данных. Моделирование процесса автоклавного формования для прогнозирования геометрической формы заготовки в режиме вычислительного эксперимента дало возможность, изменения исходные параметры формообразования, получить компьютерную 3D-модель детали с учетом пружинения заготовки. Изменение формы панели обшивки в процессе автоклавного формования приведено на рис. 1.



Рис. 1. Изменение формы панели обшивки в процессе автоклавного формования

Исходными данными являлись разработанные 3D-модели фрагментов обшивок крыла (рис. 2, а). Процесс моделирования осуществляли в несколько стадий. На первой стадии проводили разбиение математической модели заготовки на массив, состоящий из конечных элементов, имеющих конфигурацию тетраэдра (рис. 2, б).

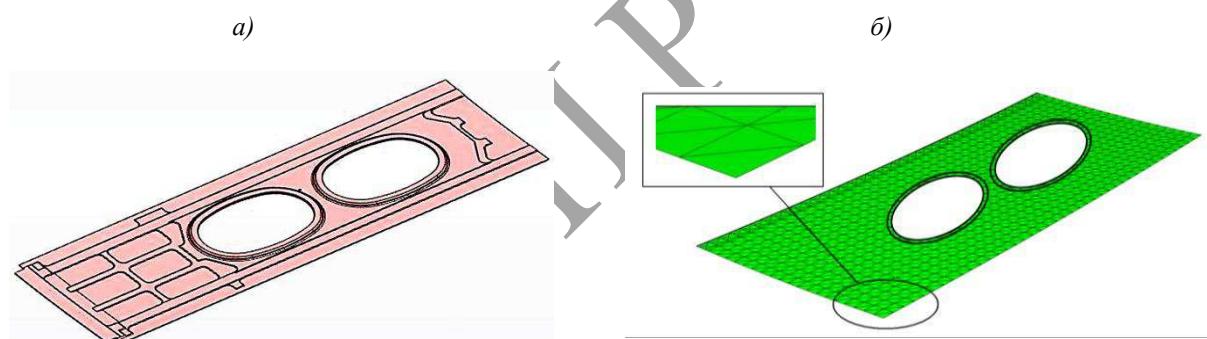


Рис. 2. Трехмерная модель фрагмента нижней обшивки крыла из сплава 1441: а – геометрический контур заготовки; б – разбиение исходной заготовки на массив конечных элементов

На следующей стадии с использованием модуля NX Nastran, предназначенного для решения динамических линейных и нелинейных задач, провели моделирование напряженно-деформированного состояния заготовки, симулирующего процесс формообразования в автоклаве.

Далее осуществляли формирование поверхности контакта проектируемой матрицы и заготовки с учетом конфигурации модели конечного изделия. Данная поверхность служит поверхностью приложения давления при моделировании процессов деформации в ходе автоклавного формования.

Стадии моделирования моделей фрагментов обшивки крыла являются расчетными и требуют анализа (и при необходимости корректировки) по результатам экспериментальных исследований процесса формообразования.

На следующей стадии моделирования осуществляли приложение нагрузки при деформации автоклавным способом, исходя из предварительно выбранных режимов формования. Для задания предварительных режимов использовали следующие подходы. Для оценки усилий деформации (давления в автоклаве) использовали данные

по пределам длительной прочности и ползучести заготовки из сплава 1441 в зависимости от температуры (табл. 1).

Таблица 1

## Прочностные и упругие свойства полуфабрикатов из сплава 1441 (средние значения)

| Полуфабрикат                | Плита      |      |      |      |      |
|-----------------------------|------------|------|------|------|------|
| Толщина, мм                 | 15–35      |      |      |      |      |
| Состояние                   | T11        |      |      |      |      |
| Направление вырезки образца | Продольное |      |      |      |      |
| Температура испытания, °C   | 20         | 100  | 130  | 150  | 200  |
| E, ГПа                      | 79         | 74,5 | 68,5 | 65   | 61   |
| E <sub>сж</sub> , ГПа       | 80         | 75,5 | 70   | 66   | 62   |
| G, ГПа                      | 31         | 29,5 | 28,5 | 26   | 24   |
| μ                           | 0,33       | 0,34 | 0,35 | 0,36 | 0,37 |
| σ <sub>100</sub> , МПа      | —          | 350  | 320  | 255  | 110  |
| σ <sub>500</sub> , МПа      | —          | 280  | 260  | 180  | 95   |
| σ <sub>0,2/100</sub> , МПа  | —          | 295  | 255  | 205  | 90   |
| σ <sub>0,2/500</sub> , МПа  | —          | 250  | 235  | 150  | 75   |

Основными направлениями при отработке технологического процесса является правильный выбор температурно-временных параметров режима формования. Для первичного определения температуры автоклавного воздействия задействовали данные по пластическим свойствам сплава, подвергаемого моделированию. Для определения продолжительности воздействия давления использовали граничное условие, лимитирующее скорость деформации заготовки не более 1,5 % (максимальная деформация панели крыла самолета Ил-114-300) за 10 ч для сплава 1441.

Таким образом, установлены режимы для автоклавного формования различных фрагментов обшивки крыла: давление ( $P_\phi$ ), температура ( $T_\phi = 165\text{--}175$  °C), продолжительность выдержки ( $t_\phi$ ).

По результатам моделирования оценивали величину сформированных напряжений после формообразования конструктивно-подобного образца и интенсивность деформации (рис. 3).

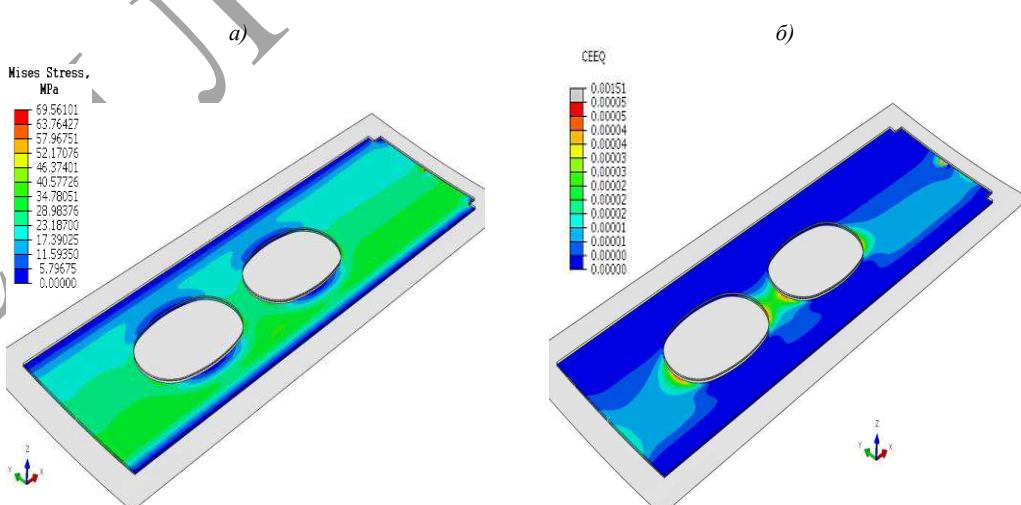


Рис. 3. Оценка напряжений и деформаций в исследуемых заготовках по результатам моделирования процесса формообразования в процессе приложения нагрузки (a) и после снятия рабочего давления (б)

Для тех случаев, когда полученные значения не превышали допустимые, далее следовал переход к завершающей стадии. В случаях если данные моделирования не удовлетворяли требованиям, проводили корректировку режимов формования с последующим повторным моделированием вплоть до получения необходимых результатов.

После снятия прилагаемой нагрузки (давления в автоклаве) из-из наличия остаточных напряжений в материале на заготовках возникает пружинение – отклонение конфигурации заготовки от конфигурации рабочего контура матрицы.

Одной из главных задач при разработке технологии формообразования являлась минимизация отклонений размеров и формы конечного изделия от исходной математической модели. Для достижения этой цели также использовали расчетный модуль NX Nastran, осуществляли последовательное моделирование стадий деформации: максимальная деформация заготовок во время приложения нагрузки и деформация заготовок после снятия нагрузки, а также проводили оценку пружинения заготовок (рис. 4).

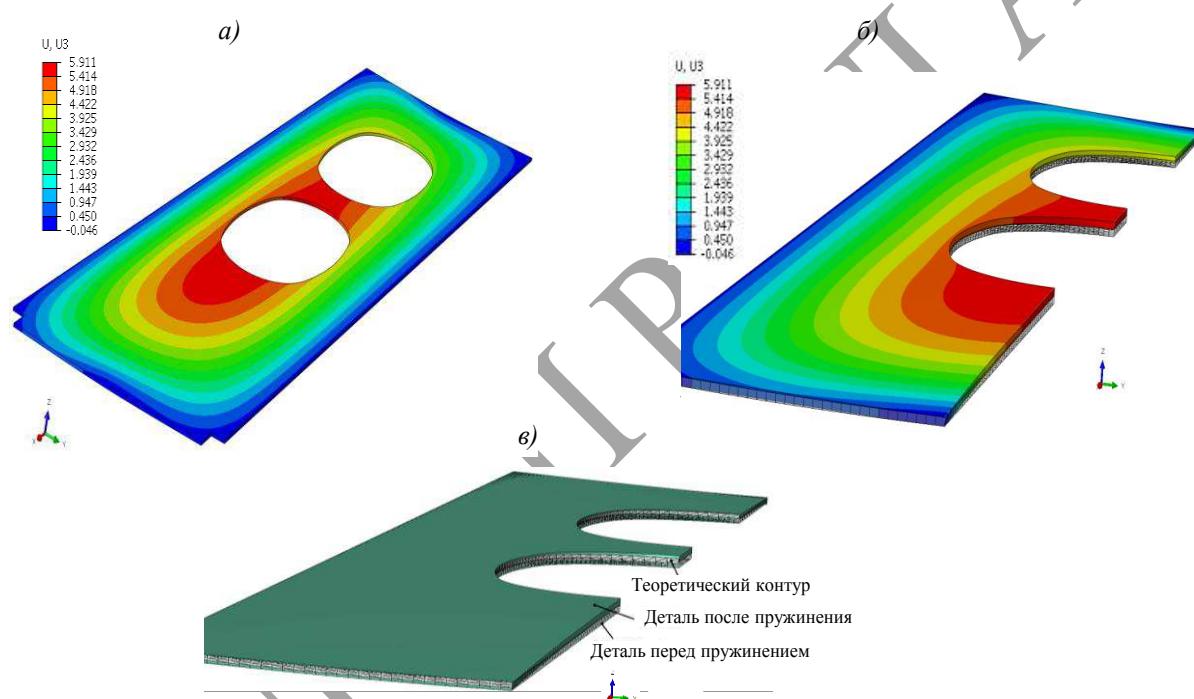


Рис. 4. Оценка пружинения в исследуемых заготовках по результатам моделирования процесса формообразования: *а* – деформация заготовок после снятия нагрузки; *б* – максимальная деформация заготовок во время приложения нагрузки; *в* – общая схема пружинения заготовок

После получения поля деформации заготовки осуществляли автоматическую корректировку криволинейной поверхности исходной модели приложения давления (т. е. исходной поверхности матрицы) с целью снижения величины отклонений до допустимых значений. Допустимые значения устанавливали исходя из допусков размеров и формы начальных 3D-моделей фрагментов обшивки (т. е. деталей, которые непосредственно формируют обшивку крыла летательного аппарата). Данную корректировку осуществляли до тех пор, пока величина отклонений не снизилась до допустимых значений. После достижения требуемой точности полученная поверхность была использована для изготовления технологических матриц.

Подготовка заготовок для формообразования осуществляется следующим образом:

- фрезерование заготовок из полуфабрикатов (плит, листов) из алюминиевых сплавов;
- подготовительные операции перед загрузкой заготовки в автоклав:
  - закрепление плоской фрезерованной заготовки на технологической матрице;
  - формирование «вакуумного мешка» для создания вакуума в пространстве между заготовкой и формообразующей поверхностью оснастки;
- автоклавное формование, совмещенное с термической обработкой детали, при заданных параметрах – давление ( $P_\phi$ ), температура ( $T_\phi$ ), продолжительность выдержки ( $t_\phi$ ).

По определенным режимам в автоклаве из предварительно фрезерованных заготовок из плит толщиной 15 мм из сплава 1441 формаобразованы фрагменты нижней обшивки крыла размером 600×2000 мм. Фрагменты нижней обшивки крыла характеризуются сложной конфигурацией поверхности ввиду перепадов толщин (от 3,5 до 13,0 мм) и наличия отверстий под «люки–лазы» (рис. 5). Применили медленное охлаждение фрагментов вместе с автоклавом для снижения остаточных напряжений.

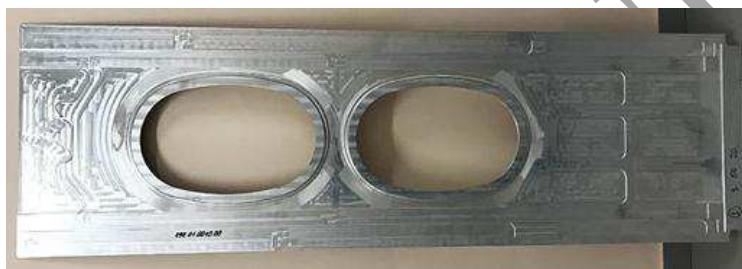


Рис. 5. Фрагмент нижней панели крыла из плиты сплава 1441 после отработки технологии автоклавного формования

По результатам оценки геометрических параметров формаобразованных фрагментов обшивок крыла из плит сплава 1441-T11 показано, что геометрические характеристики отформованных фрагментов соответствуют размерам теоретического контура электронной модели фрагмента нижней обшивки панели крыла. Определенное расчетом пружинение и пружинение для экспериментальных отформованных фрагментов имеют качественное совпадение и составили 40,2 и 42,6 % соответственно.

После получения методом автоклавного формования фрагмента обшивки заданной кривизны определены механические свойства при растяжении при 20 °C ( $\sigma_b$ ,  $\sigma_{0,2}$ ,  $\delta$ ). Коррозионную стойкость оценивали по склонности к РСК и МКК. Результаты испытаний представлены в табл. 2. Показано, что исследуемые фрагменты нижней обшивки крыла практически не склонны к межкристаллитной коррозии (глубина МКК не превышает 0,16 мм), расслаивающая коррозия составляет 5 баллов.

Таблица 2

**Коррозионные и механические свойства при растяжении образцов из фрагментов нижней обшивки крыла из плит сплава 1441 в состоянии Т11 (продольное направление)**

| Условный номер образца | Механические свойства при растяжении |                      |              | Коррозионные свойства |           |
|------------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------|-----------------------|-----------|
|                        | $\sigma_b$ , МПа                     | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\delta$ , % | МКК, мм               | РСК, балл |
| 1                      | 440–450                              | 405–410              | 7,9–9,6      | 0,12–0,15             | 5         |
| 2                      | 445–455                              | 410–420              | 6,2–9,1      | 0,11–0,14             | 5         |
| 3                      | 445–450                              | 410–415              | 6,8–9,2      | 0,13–0,16             | 5         |

Полученные на образцах из фрагментов нижней обшивки крыла из плит толщиной 15 мм сплава 1441 в состоянии Т11 значения механических свойств при растяжении ( $\sigma_b = 440\text{--}455 \text{ МПа}$ ;  $\sigma_{0,2} = 410\text{--}420 \text{ МПа}$ ;  $\delta = 6,2\text{--}9,6 \%$ ) соответствуют требованиям, предъявляемым к конструкции.

Исследования микроструктуры образцов, вырезанных из формообразованных фрагментов обшивки нижней панели крыла из сплава 1441, с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что после достаривания в автоклаве до состояния Т11 при температуре  $T_\phi = 165\text{--}175^\circ\text{C}$  с деформацией до 1,5 % образцы имеют мелкозернистую рекристаллизованную с выраженной текстурой деформации структуру с размером зерна 15–25 мкм в плоскости проката (рис. 6). Основными упрочняющими фазами сплава 1441 являются  $\delta'$ - ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) и S'-фазы ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ). По объему зерна  $\delta'$ -фаза распределена равномерно и имеет размер  $\sim(10\text{--}20) \text{ нм}$  (рис. 7, а, б). Выделение S'-фазы происходит как на дислокациях, так и гомогенно в объеме зерна (рис. 7, в, г). На границах зерен располагаются выделения S'-фазы в виде прерывистых цепочек, сформированных из частиц размером до 110 нм, либо изолированных частиц размером до 180 нм. Отмечается выделение незначительного количества Т1-фазы ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ) (рис. 7, д, е).

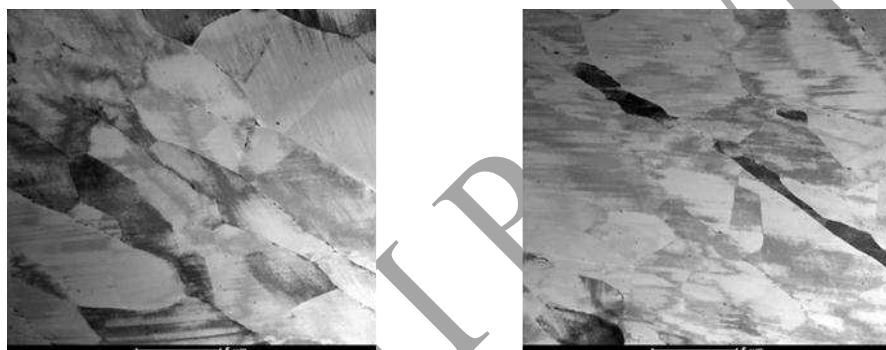


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения субзеренной структуры фрагмента обшивки из сплава 1441-Т11 после автоклавного формования конструктивно-подобных образцов

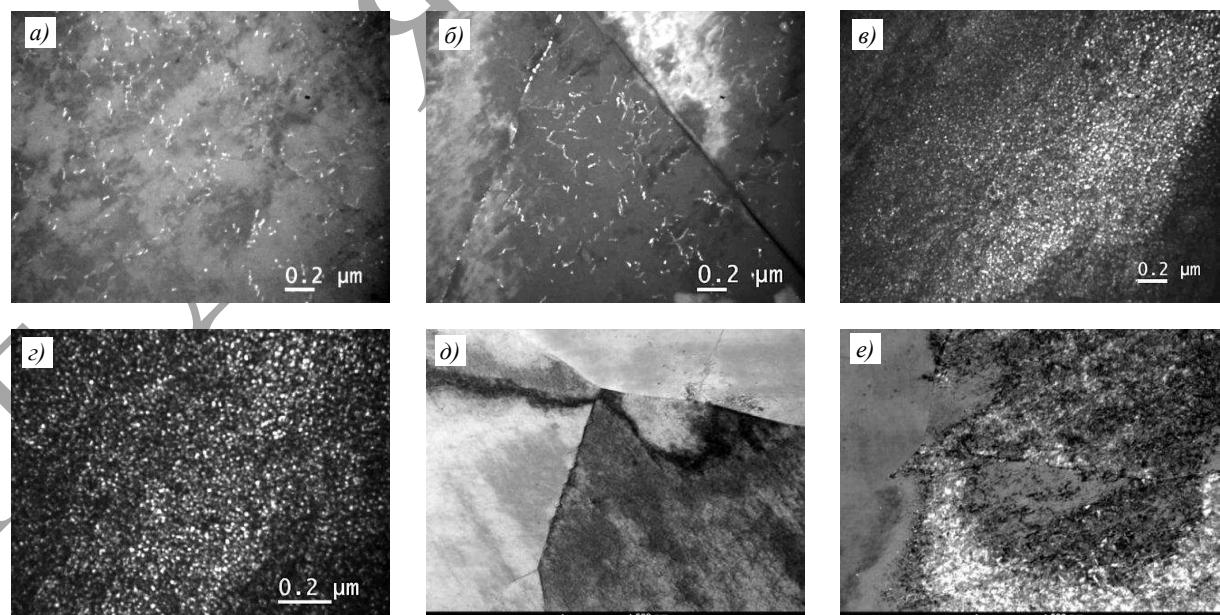


Рис. 7. Темнопольные изображения выделений упрочняющих фаз в образцах, вырезанных из фрагмента обшивки из сплава 1441-Т11 после автоклавного формования: а, б – S'-фаза; в, г –  $\delta'$ -фаза; д, е – Т1-фаза на субгранице

Таким образом, комплексные исследования показали, что применение технологии автоклавного формования позволяет изготавливать детали сложной конфигурации из плит сплава 1441 за один цикл, совмещая процесс формообразования с термической обработкой до состояния Т11. При этом обеспечивается однородная по площади детали структура, типичная для плит из сплава 1441 в состоянии Т11, за счет чего достигаются достаточная прочность и необходимый уровень коррозионной стойкости, а также снижаются трудозатраты и сокращается цикл изготовления деталей.

### Заключения

Показано, что при изготовлении ответственных авиационных деталей сложной конфигурации методом автоклавного формования за один цикл при совмещении процесса формообразования с достариванием до состояния термической обработки Т11 достигается высокая точность геометрических параметров элементов криволинейной формы и обеспечивается однородность характеристик по всей площади деталей. Применение метода автоклавного формования позволит обеспечить повышение коэффициента использования металла в 1,3–1,5 раза и снижение трудоемкости производства до 20 %.

Показано, что полученные на образцах из фрагментов нижних обшивок крыла из плит толщиной 15 мм сплава 1441 в состоянии Т11 значения механических свойств при растяжении ( $\sigma_b = 440\text{--}455 \text{ МПа}$ ;  $\sigma_{0,2} = 410\text{--}420 \text{ МПа}$ ;  $\delta = 6,2\text{--}9,6 \%$ ) соответствуют прочностным требованиям, предъявляемым к конструкции. Исследуемые фрагменты обшивок не склонны к межкристаллитной коррозии – глубина МКК не превышает 0,16 мм, расслаивающая коррозия составляет 5 баллов.

Установлено, что микроструктура образцов, вырезанных из формообразованных фрагментов обшивки нижней панели крыла из сплава 1441, – мелкозернистая рекристаллизованная с выраженной текстурой деформации, размер зерна 15–25 мкм. В структуре присутствуют упрочняющие фазы:  $\delta'$ -фаза ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) размером  $\sim(10\text{--}20)$  нм, распределенная равномерно по объему зерна, и S'-фаза ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) в виде прерывистых цепочек, сформированных из частиц размером до 110 нм, либо изолированных частиц размером до 180 нм; отмечается выделение незначительного количества T1-фазы ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ).

Компьютерное моделирование процесса формообразования заготовок в автоклаве с использованием программы Siemens NX 11 с расчетным модулем NX Nastran позволяет многократно сократить время на разработку технологии и выбор технологических параметров с учетом пружинения заготовок после формообразования. Показано, что полученные расчетные данные и экспериментально полученные геометрические параметры формообразованных фрагментов обшивок нижней панели крыла из сплава 1441 имеют качественное совпадение.

### Библиографический список

- Современные технологии авиастроения / под ред. А.Г. Братухина, Ю.Л. Иванова. М.: Машиностроение, 1999. 832 с.
- Константинов И.Л., Губанов И.Ю., Горохов Ю.В. Компьютерное моделирование технологического процесса изотермической штамповки сложнопрофильных панелей из алюминиевых сплавов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2013. № 2. С. 46–50.
- Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Нефедова Ю.Н., Козлова О.Ю., Пантелеев М.Д., Осипов Н.Н., Клычев А.В. Технологические особенности изготовления деталей из алюминий-литиевого сплава 1441 // Труды ВИАМ. 2018. № 10 (70). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.01.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-17-26.
- Горев Б.В., Веричев С.Н., Раевская Г.А. К анализу формообразования оребренных панелей при медленных режимах деформирования // Авиационная промышленность. 1990. № 2. С. 8–10.
- Дынин Н.В., Иванова А.О., Хасиков Д.В., Оглодков М.С. Селективное лазерное сплавление алюминиевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2017. № 8 (56). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.01.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-2-2.

6. Малинин Н.Н. Прикладная теория пластичности и ползучести. М.: Машиностроение, 1975. 400 с.
7. Горев Б.В., Масанов И.Ж. Особенности деформирования листовых конструкционных плит из алюминиевых сплавов в режимах ползучести // Технология машиностроения. 2009. № 7. С. 13–20.
8. Горев Б.В. Технология формообразования крупногабаритных деталей из листа и плит в режиме ползучести // Технология машиностроения. 2008. № 2. С. 11–17.
9. Пекарш А.И., Олейников А.И., Бакаев В.В., Сарыков С.Э., Долгополик О.Д. Подготовка производства сложных деталей двойной знакопеременной кривизны методом конечно-элементного анализа геометрической модели с комплексной разработкой формообразующей оснастки, развертки детали и рекомендаций по технологическому процессу // САПР и графика. 2009. № 2. С. 88–96.
10. Мосиук В.Н., Ворвуль С.В., Томчани О.В. Дифференциальное вакуумное формование как усовершенствованная технология вакуумного формования // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4 (49). С. 37–41. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-37-41.
11. Огурцов П.С. Моделирование процесса формообразования заготовки в условиях ползучести материала на жесткой матрице в автоклаве // Труды МАИ. 2011. № 45. URL: <http://trudymai.ru/upload/iblock/fa6/modelirovanie-protsessa-formoobrazovaniya-zagotovki-v-usloviyakh-polzuchesti-materiala-na-zhestkoy-matritse-v-avtoklave.pdf?lang=ru&issue=45> (дата обращения: 05.04.2021).
12. Robey R.F., Prangnell P.B., Dif R. A Comparison of the Stress Relaxation Behavior of Three Aluminium Aerospace Alloys for Use in Age Forming Applications // Proceeding of ICAA9. 2004. P. 132–138.
13. Pitcher P.D., Styles C.M. Creep forming of 2024A, 8090 and 7449 Alloys Defence Evaluation and Research // Materials Science Forum. 2000. Vol. 331–337. P. 455–460.
14. Bakavos D., Prangnell P.B., Dif R. A Comparison of the Effects of Ageforming on the Precipitation Behaviour in 2XXX, 6XXX and 7XXX Aerospace Alloys // Proceeding of ICAA9. 2004. P. 124–131.
15. Нечайкина Т.А., Иванов А.Л., Гусев Д.В., Козлова О.Ю. Исследование структуры и комплекса свойств длинномерных широких листов из сплава B95пчT2 // Материаловедение и термическая обработка металлов. 2020. № 6 (780). С. 26–32.
16. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Сбитнева С.В., Хохлатова Л.Б., Зайцев Д.В. Формирование метастабильных фаз при распаде твердого раствора в процессе искусственного старения Al-сплавов // Технология легких сплавов. 2016. № 3. С. 7–17.
17. Антипов В.В., Ткаченко Е.А., Зайцев Д.В., Селиванов А.А., Овсянников Б.В. Влияние режимов гомогенизационного отжига на структурно-фазовое состояние и механические свойства слитков из алюминий-литиевого сплава 1441 // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.01.2021). DOI: 0.18577/2307-6046-2019-0-3-44-52.
18. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Клочкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмостеклопластики на их основе // Цветные металлы. 2016. № 8 (884). С. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.
19. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Оглодкова Ю.С., Оглодков М.С. Опыт применения алюминий-литиевых сплавов в изделиях авиационной и космической техники // Металлург. 2021. № 1. С. 62–70.
20. Григорьев М.В., Оглодков М.С. Влияние механической обработки на механические и усталостные свойства листов из алюминий-литиевых сплавов 1441 и В-1481 // Труды ВИАМ. 2018. № 4 (64). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-20-27.
21. Курс М.Г., Кутырев А.Е., Киричок П.Ф., Фомина М.А. Ускоренные и циклические коррозионные испытания авиационных материалов // Труды ВИАМ. 2019. № 10 (82). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-61-75.
22. Bird R.K., Dicus D.L., Fridlyander I.N., Sandler V.S. Al–Li Alloy 1441 for Fuselage Applications // Materials Science Forum. 2000. Vol. 331–337. P. 907–912.
23. Fridlyander I.N., Antipov V.V., Fedorenko T.P. Properties of High Workability 1441 Al–Li Alloy // Proceeding ICAA9. 2004. P. 1051–1054.

УДК 678.8

*C.B. Кондрашов<sup>1</sup>, A.A. Пыхтин<sup>1</sup>, A.A. Мельников<sup>1</sup>, N.V. Антюфеева<sup>1</sup>, M.A. Гусева<sup>1</sup>,  
Н.М. Бравая<sup>2</sup>, С.Л. Саратовских<sup>2</sup>, А.Н. Панин<sup>2</sup>, И.В. Жарков<sup>2</sup>, М.В. Лобанов<sup>3</sup>*

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АППРЕТИРОВАННЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (НАФЕН), С ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТЬЮ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ**

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-45-57

*Путем катализитической полимеризации in situ на металлоценовом катализаторе синтезированы нанокомпозиты сополимеров этилена с гексеном-1 в присутствии дисперсий аппретированных нановолокон  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Нафен). Установлено, что нанокомпозиты на основе сополимеров этилена с гексеном-1 проявляют повышенную стойкость к термоокислительной деструкции по сравнению с аналогичными нанокомпозитами на основе сополимеров этилена с пропиленом. При этом влияние природы аппрета на физико-механические свойства выражено менее ярко. Наилучшие механические характеристики продемонстрированы для нанокомпозита с Нафеном, модифицированным trimetoxivinylsilanom. Установлено, что показатель текучести расплава модифицированных сополимеров уменьшается при воздействии теплового и тепловлажностного старения.*

**Ключевые слова:** полимерные нанокомпозиты, сополимеры этилена, нановолокно Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, аппретирование поверхности органосиланами, термоокислительная деструкция, механические свойства, реология.

S.V. Kondrashov<sup>1</sup>, A.A. Pykhtin<sup>1</sup>, A.A. Melnikov<sup>1</sup>, N.V. Antyufeyeva<sup>1</sup>, M.A. Guseva<sup>1</sup>,  
N.M. Bravaya<sup>2</sup>, S.L. Saratovskih<sup>2</sup>, A.N. Panin<sup>2</sup>, I.V. Zharkov<sup>2</sup>, M.V. Lobanov<sup>3</sup>

## **SYNTHESIS AND STUDY OF COPOLYMERS OF ETHYLENE WITH HEXENE-1, MODIFIED WITH FINISHED NANOFIBERS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NAFEN) WITH INCREASED RESISTANCE TO THERMAL OXIDATIVE DEGRADATION**

Here we report the study on synthesis and characterization of nanocomposites obtained by in situ catalytic polymerization of ethylene and hexene-1 on metallocene catalyst in the presence of dispersed surface-functionalized  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers (Nafen). It has been determined that surface treatment of Nafen nanofibers with organosilanes allows to obtain stable nanoscale dispersions under ultrasonication. It has been shown that nanocomposites based on copolymers of ethylene with hexene-1 demonstrate improved resistance to thermal oxidative degradation in comparison with nanocomposites based on copolymers of ethylene with propylene, while the influence of the silane chemistry on the mechanical characteristics in these nanocomposites is less pronounced. The best mechanical characteristics were achieved for nanocomposite with Nafen treated with trimethoxyvinylsilane. The melt flow index drop is observed after moderate heat treatment or combined temperature/humidity.

**Keywords:** polymer nanocomposites, ethylene copolymers, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers, organosilane surface functionalization, thermooxidative degradation, mechanical properties, rheology.

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

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

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» [Federal State Budget Educational Institution of Higher Education M.V. Lomonosov Moscow State University]; e-mail: deKanat@chem.msu.ru

## Введение

Нанокомпозиты на основе термопластичных полимеров находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе авиационной [1–3]. В зависимости от типа полимерной матрицы и используемого модификатора такие материалы могут обладать повышенной стойкостью к химическим и физическим воздействиям, проявлять значительно улучшенные механические, теплофизические, электрические, оптические и другие свойства по сравнению с исходным материалом [4–7]. Отличительной особенностью нанокомпозитов является то, что изменение свойств полимера часто может быть достигнуто при введении небольшого количества наномодификатора – как правило, в диапазоне 0,5–5 % (по массе) для нанокомпозитов на основе полиолефинов [8–14].

В настоящее время наиболее часто в качествеnanoнаполнителей используют углеродные нанотрубки (УНТ), которые не только изменяют физико-механические характеристики, но и придают соответствующим нанокомпозитам функциональные свойства [15–17]. В частности, исследовано влияние УНТ на термическую стабильность нанокомпозитов на основе полиэтилена [18]. Показано, что термоокислительная деструкция полиэтилена начинается при температуре на ~100 °C выше, чем для немодифицированного полимера при концентрации 0,5–3,0 % (по массе) УНТ.

По сравнению с углеродсодержащими наночастицами исследованиям модифицирующих свойств неорганических нановолокон на основе оксидов металлов уделяется гораздо меньше внимания [19–21]. Одним из наиболее перспективных объектов среди наполнителей такого типа являются нановолокна  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Нафен) [22], которые применяли для получения как полимерных нанокомпозитов [23, 24], так и нанокомпозитов с металлической [25] и керамической [26] матрицами. Интерес к этому нанональнителю определяется по крайней мере двумя факторами. Во-первых, меньшие размеры волокон (диаметр 10–20 нм, длина 100–200 нм) по сравнению с пластинами силикатов и однородность по размерам позволяют рассчитывать на создание более однородных и стабильных суспензий нановолокон и, как следствие, нанокомпозитов. Во-вторых, для нановолокон на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  разработаны надежные методы аппретирования, позволяющие обеспечить хорошую совместимость наполнителя с полимерной матрицей.

Используют два направления приготовления нанокомпозитов состава «полиолефин/нанональнитель». Наиболее популярным способом является смешение наполнителя, модифицированного органическими молекулами, с полимерной матрицей в расплаве. Существенным ограничением этого процесса является термоокислительная деструкция, которая, кроме того, может быть катализирована наночастицами [27, 28]. Дополнительно данная технология, как правило, не обеспечивает достаточный уровень распределения нановолокон в матрице, что объясняет отсутствие существенных эффектов при модификации Нафеном полиамида [29]. Альтернативой является *in situ* полимеризация полиолефинов с использованием катализаторов Циглера–Натта [30, 31] или металлоценов [32, 33], которые локализованы на поверхности наночастиц. Полиолефины, полученные с применением металлоценовых катализаторов, могут проявлять повышенную устойчивость к термоокислительной деструкции по сравнению с полиолефинами, полученными, в частности, на «традиционных» хромоксидных катализаторах [34].

В работах [23, 24] показано, что нанокомпозиты с улучшенными физико-химическими свойствами могут быть получены сополимеризацией этилена и пропилена на каталитической системе «*rac*-Et(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> + изобутилалюмоксан» в присутствии силанизированных нановолокон Нафен ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) в виде дисперсий. В качестве аппретов использованы триметоксивинил-, октенил- и триэтоксиоктилсиланы.

Функционализация поверхности наночастиц с помощью аппретов, в частности органосиланов, позволяет обеспечить агрегативную устойчивость нанодисперсий и совместимость неорганического наполнителя с полимерной матрицей, как это происходит в «классических» полимерных композиционных материалах. Максимальное улучшение свойств прессованных пленок таких сополимеров достигнуто при функционализации Нафена октилсиланом: при содержании 0,63 % (по массе) наномодификатора в композите. Прочность при разрыве возрастает на 150 %, а относительное удлинение до разрыва – на 50 % относительно немодифицированного полимера.

Перспективным является исследование возможности использования таких нанокомпозитов в качестве материалов для 3D-печати. Применение полиолефинов для моделирования методом послойного наплавления (fused deposition modeling – FDM) ограничено рядом факторов. Проблемой является низкая точность напечатанных деталей из-за большой величины термической усадки и усадочных напряжений, а также вследствие низкой адгезии термопласта к основанию стола 3D-принтера. Данные эффекты во время печати приводят к деформации изделия и отслаиванию детали, увеличивают количество брака и, как следствие, вызывают повышенный расход материала в пересчете на одно изделие [35, 36]. В работе [37] предложено решение данной проблемы посредством оптимизации параметров технологического процесса. Альтернативным подходом является наполнение полиолефинов, в которых используются различные сферические наполнители [38, 39]. В работе [40] приведено исследование влияния минеральных наполнителей различной природы и морфологии (силикагель с широким распределением частиц по форме, слоистый каолин, игольчатый волокнистый волластонит) на процессы деградации сополимеров этилена с пропиленом и отмечена специфика волокнистых наполнителей, обусловленная ориентацией волокон при экструдировании. Все это делает актуальным исследование поведения полиолефиновых нанокомпозитов при экструдировании.

В предварительных экспериментах авторами данной статьи установлено, что в ходе технологического процесса наблюдается уменьшение значений показателя текучести расплава (ПТР) нанокомпозитов сополимеров этилена с пропиленом, модифицированных силанизированными волокнами Нафен, что существенно затрудняет их переработку методом экструзии. Цель данной работы – синтез и исследование свойств нанокомпозитов сополимеров этилена с гексеном-1, модифицированных волокнами Нафен.

Выбор в качестве объектов исследования сополимеров этилена с гексеном был сделан по следующей причине. Известно, что инициирование цепной реакции термического окисления происходит в основном в аморфной части полиолефина [41]. При сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами в макромолекуле сополимера образуются короткие разветвления, которые в процессе кристаллизации могут рассматриваться как дефекты в полимерной цепи, приводящие к уменьшению плотности полимера, размера кристаллитов и температур плавления. Поэтому уменьшение мольной доли  $\alpha$ -олефина в полимерной цепи (по сравнению с полученными ранее сополимерами этилена с пропиленом) будет приводить к снижению доли аморфных областей и повышению плотности этих областей, содержащих наночастицы, что, вероятно, позволит замедлить протекание деструктивных процессов в условиях термической обработки нанокомпозита.

### Материалы и методы

Для получения данных о физико-механических характеристиках образцов нанокомпозитов из продуктов полимеризации прессовали пленки при температуре 180 °C. Физико-механические характеристики определяли по ГОСТ Р 56800–2015, используя разрывную машину ИР 5047-50, при скорости растяжения 10 мм/мин.

Определение ПТР производили в соответствии с ГОСТ 11645–73 с использованием прибора Melt Flow Quick Index модель 7023.000. В камеру, нагретую до температуры 190 °C, загружали исследуемые образцы. После выдержки в течение 240 с опускали поршень с грузом 5 кг. Отсекание выдавливаемой стренги производили через 60 с ее последующим взвешиванием.

Реологические исследования расплавов нанокомпозита проводили с использованием реометра AR 2000 ex. Измерения модулей накопления и потерь ( $G'$ ,  $G''$ ), а также тангенса угла механических потерь ( $\tan\delta$ ) проводили при нагреве образцов с постоянной скоростью 10 °C/мин до температуры 190 °C и выдержке расплава при этой температуре в течение 15 мин.

Эксперименты по термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии проводили с помощью синхронного термоанализатора STA 449 F1. Образцы прогревали на воздухе со скоростью нагрева 10 °C /мин до выбранной температуры.

Для проведения микроскопических исследований использовали сканирующий электронный микроскоп VEGA 3 XMU компании TESCAN.

Синтез изобутилалюмоксана, полимеризацию и сополимеризацию олефинов в присутствии дисперсий модифицированных наночастиц Нафена проводили в среде толуола с применением каталитической системы «гас-Et(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> + изобутилалюмоксан» по методикам, описанным в работах [23, 24]. Полимеризацию проводили при введении в реакционную среду одинакового количества толуольных дисперсий модифицированных волокон Нафена до получения одинакового количества полимера, определяемого поглощением добавляемого мономера (этилена). Такие условия дают возможность получать нанокомпозиты с приблизительно одинаковой степенью наполнения и делать заключения о влиянии типа модифицированного Нафена на процесс сополимеризации и свойства образующихся сополимеров.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены микрофотографии исходного и модифицированного октилсиланом волокна Нафен после ультразвукового диспергирования в течение 30 мин (частота 35 кГц и мощность 150 Вт) в толуоле с последующим удалением растворителя. Функционализация поверхности наполнителя органосиланами дает возможность получения устойчивых наноразмерных дисперсий в условиях ультразвукового воздействия. Если после ультразвукового диспергирования исходное волокно при высушивании агрегирует (рис. 1, а) за счет образования водородных связей между частицами, то модифицированный Нафен не проявляет такой тенденции (рис. 1, б).

В табл. 1 приведены данные по сополимеризации этилена с гексеном-1 на каталитической системе «гас-Et(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> + изобутилалюмоксан» в присутствии аппретированных волокон. В качестве аппретов волокна использовали триметоксивинил-(TMVS), аллил-(TMAS), октенил-(TMOenS) и триэтоксиоктил (TEOS) силаны.

Видно, что сополимеризация этилена с гексеном-1 происходит при умеренной активности. Удельная активность каталитической системы значительно ниже, чем активность при сополимеризации этилена с пропиленом [24], что может быть связано с меньшей реакционной способностью гексена-1 по сравнению с пропиленом. Степень внедрения сомономера при сополимеризации с гексеном-1, определяемая по соотношению полос поглощения 2019 и 1378 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах пленок сополимеров [42], для всех образцов составляет приблизительно 2 % (мольн.), что существенно меньше, чем при сополимеризации с пропиленом (12–16 % (мольн.)) [24]. В ходе реакции формируются сополимеры молекулярной массы  $M_w = (105–160) \cdot 10^3$  г/моль с унимодальным

молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n = 2,1\text{--}2,3$ ), что свидетельствует об однотипности активных центров, формирующих сополимеры.

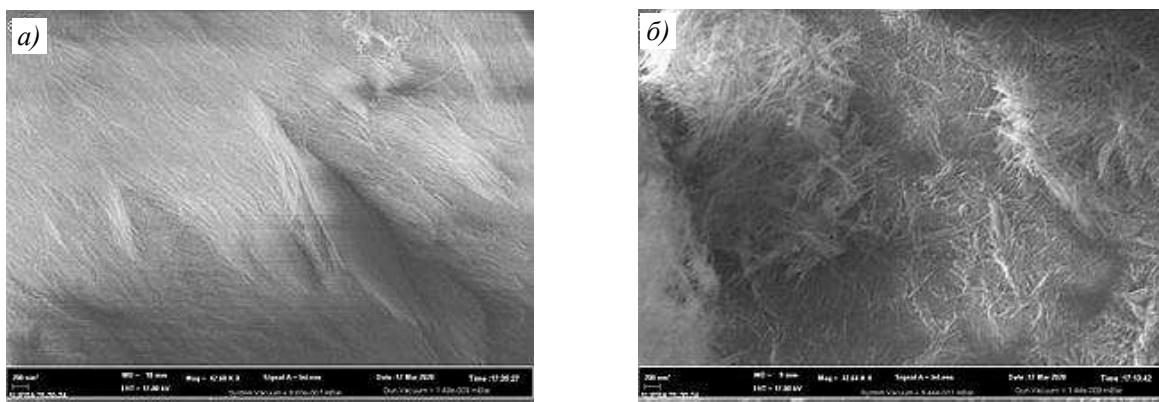


Рис. 1. Микрофотографии исходного (а) и модифицированного октилсиланом (б) волокна Нафен, подвергнутого ультразвуковому диспергированию в толуоле после удаления растворителя

Реологические и теплофизические свойства синтезированных нанокомпозитов приведены в табл. 2. На рис. 2 представлены типичные кривые температурной зависимости модулей накопления и потерь для расплава исследованных сополимеров.

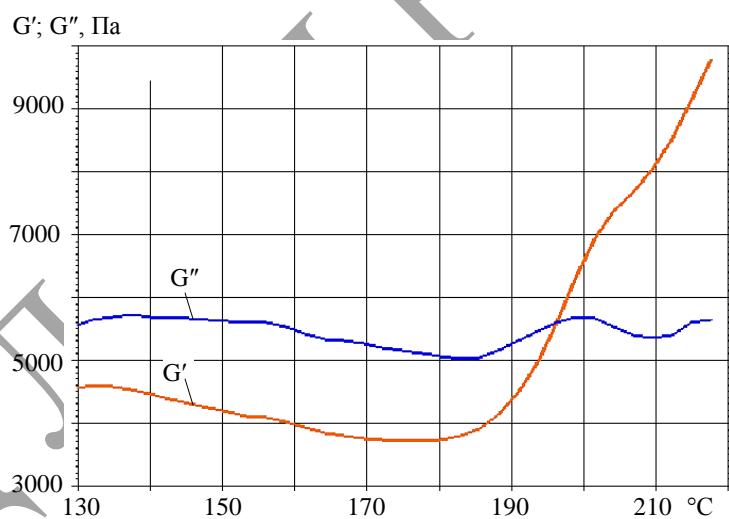


Рис. 2. Температурные зависимости модулей накопления  $G'$  и потерь  $G''$  для нанокомпозита на основе сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, модифицированным аллилсиланом

Видно, что для нанокомпозитов на основе сополимеров этилена и гексена-1 при увеличении температуры расплава более 170–180 °С начинается увеличение модуля накопления. При температуре ~200 °С кривые зависимостей  $G'$  и  $G''$  пересекаются. Значение этой температуры (табл. 2) для нанокомпозитов практически не зависит от типа введенного модифицированного Нафена и составляет 196–205 °С, что приблизительно на 10–20 °С выше, чем для ненаполненного сополимера, что указывает на увеличение упругих свойств расплава нанокомпозита в процессе термообработки.

Таблица 1

**Характеристики сополимеризации этилена с гексеном-1 на катализической системе «rac-Et(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> + изобутилалюмоксан» при следующих условиях: среда – толуол, температура 30 °C, Al/Zr = 300 моль/моль, давление 11 ат (1,1 МПа), этилен/гексен-1 = 0,7/0,3 моль/моль, содержание гексена-1 в сополимере ~2 %\***

| Условный номер композиции | Тип силана            | Содержание наполнителя, % (по массе) | Содержание катализатора, мкмоль | Продолжительность полимеризации, мин | Выход сополимера, г | Активность сополимера, кг/(моль Zr·ч·ар) | Среднечисленная молекулярная масса сополимера $M_n \cdot 10^{-3}$ , а.е.м. | Средневесовая молекулярная масса сополимера $M_w \cdot 10^{-3}$ , а.е.м. | Коэффициент полидисперсности $M_w/M_n$ |
|---------------------------|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------|--|--|--|--|
| 1                         | Без силана            | 0                                    | 7,1                             | 12                                   | 9,8                 | 634                                      | –  | –  | –                                      |
| 2                         | Триизотоксивинилсилан | 0,83                                 | 7,1                             | 4                                    | 9,8                 | 1990                                     | 65   | 140  | 2,2                                    |
| 3                         | АЛИСИЛАН              | 0,76                                 | 6,7                             | 21,2                                 | 10,8                | 442                                      | 70   | 160  | 2,3                                    |
| 4                         | Октенилсилан          | 0,95                                 | 6,7                             | 8,2                                  | 8,2                 | 848                                      | 50   | 115  | 2,3                                    |
| 5                         | Триизотоксоктилсилан  | 0,76                                 | 6,9                             | 34,8                                 | 10,9                | 262                                      | 50   | 105  | 2,1                                    |

\*Бутыльные разветвления по ИК-спектрам пленок сополимеров.

Таблица 2

**Реологические и теплофизические свойства нанокомпозитов на основе сополимеров этилена с гексеном-1**

| Условный номер композиции | Тип силана            | Температура, °C                 |   |                     | Удельная теплота плавления | Предел прочности при растяжении, МПа | Относительное удлинение при растяжении, % |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|---|---------------------|----------------------------|--------------------------------------|---|
|                           |                       | пересечения кривых $G'$ и $G''$ | начала экзотермической реакции термоокисления | начала потери массы |                            |                                      |   |
| 1                         | Без силана            | 186                             | 31,5  | 264                 | 127                        | 154                                  | 27,6                                      |
| 2                         | Триизотоксивинилсилан | 196                             | 32,9  | 271                 | 125                        | 146                                  | 32,9                                      |
| 3                         | АЛИСИЛАН              | 200                             | 33,7  | 281                 | 126                        | 130                                  | 605                                       |
| 4                         | Октенилсилан          | 205                             | 34,3  | 286                 | 127                        | 133                                  | 625                                       |
| 5                         | Триизотоксоктилсилан  | 196                             | 360   | 308                 | 127                        | 132                                  | 606                                       |

Примечание.  $G'$  и  $G''$  – модули накопления и потеря соответственно.

Как видно из приведенных в табл. 2 и на рис. 3 данных термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, для нанокомпозитов на основе сополимеров этилена с гексеном-1 характерно увеличение температур начала экзотермического процесса термоокислительной деструкции ( $T_{экз}$ ) и начала потери массы по сравнению с ненаполненным сополимером. Величина температуры  $T_{экз}$  при практических концентрациях волокна определяются типом силана, использованного для аппретирования. Максимальные величины температуры деструкции  $T_{экз}$  (231 и 233 °С) достигаются при модификации Нафена аппретами на основе триметоксивинил- и аллилсиланами соответственно. Следует отметить, что температура начала потери массы не коррелирует с температурой  $T_{экз}$  и увеличивается в ряду аппретов: триметоксивинил-, аллил-, октенил- и триэтоксиоктилсиланы. Возможно, это связано с тем, что инициирование и протекание термоокислительной деструкции лимитируются диффузией кислорода в расплав нанокомпозитов, содержащих Нафен, модифицированный силанами с алкенильной и алкильной цепочками различной длины. В то же время значения температуры начала потери массы определяются в первую очередь наличием двойных связей силана, наиболее уязвимых к действию кислорода, о чем свидетельствует максимальное значение этой температуры для нанокомпозита с Нафеном, модифицированным триэтоксиоктилсиланом.

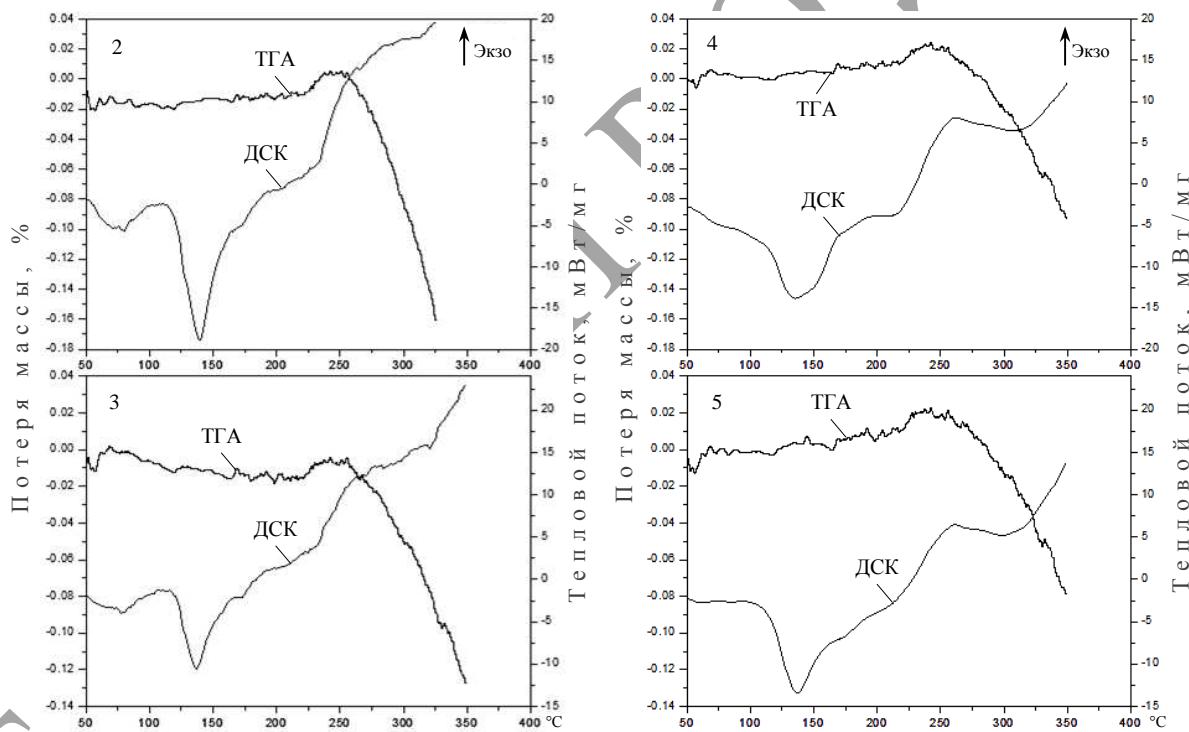


Рис. 3. Кривые, полученные с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), для нанокомпозитов на основе сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, модифицированным различными силанами (нумерация на рисунке совпадает с нумерацией образцов в табл. 2)

Как видно из представленных данных, температура начала потери массы (температура, при которой убывает 5 % массы) для исследованных нанокомпозитов оказывается на 15–45 °С выше по сравнению с исходным сополимером. Модификация приводит к уменьшению теплового эффекта кристаллизации на 6–15 % по сравнению

с немодифицированным образцом, однако температура фазового перехода остается практически постоянной.

Следует также отметить, что термостойкость нанокомпозитов на основе сополимеров этилена и гексена-1 оказывается существенно больше ( $\sim 30^\circ\text{C}$ ), чем для ранее исследованных сополимеров этилена с пропиленом [24].

В отличие от сополимеров этилена с пропиленом, для которых наилучшие физико-механические свойства наблюдались для образца, модифицированного нановолокном Нафен с аппретом триэтилоксикилсиланом, влияние природы модификатора в сополимерах на основе этилена с гексеном-1 менее выражено. Наилучшие физико-механические свойства в исследованных образцах демонстрирует сополимер, модифицированный Нафеном с аппретированием триметоксивинилсиланом –  $\sigma = 32,9 \text{ МПа}$ ,  $\varepsilon = 850 \%$ .

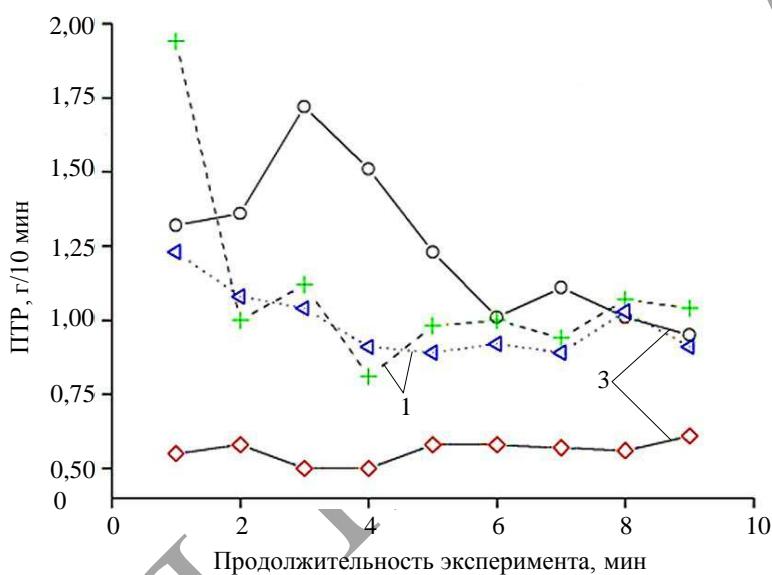


Рис. 4. Зависимости показателя текучести расплава (ПТР) от продолжительности проведения эксперимента для исходных ( $\circ$ ,  $\diamond$ ) и экспонированных ( $+$ ,  $\Delta$ ) при нормальных условиях образцов сополимеров (нумерация на рисунке совпадает с нумерацией образцов в табл. 2)

На рис. 4 приведены зависимости ПТР от продолжительности проведения эксперимента для образцов нанокомпозита на основе сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным аллилсиланом, и немодифицированного сополимера, а также аналогичные зависимости для этих же образцов, полученные после их экспонирования в течение 18 дней на воздухе при нормальных условиях. Для немодифицированного сополимера величина ПТР остается практически постоянной за время проведения эксперимента, не зависит от экспонирования и составляет  $\sim 1 \text{ г}/10 \text{ мин}$ . Для образца нанокомпозита с аппретированными волокнами до экспонирования значение ПТР в начале процесса увеличивается, достигает максимума ( $1,65 \text{ г}/10 \text{ мин}$ ), а затем плавно уменьшается до величины  $1 \text{ г}/10 \text{ мин}$  через 6 мин после начала эксперимента. Однако после экспонирования данного образца величина его ПТР уменьшается до  $0,5 \text{ г}/10 \text{ мин}$ .

На рис. 5 приведены изменения значений модулей накопления и потерь, а также тангенса угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) расплава при его нагреве с постоянной скоростью до температуры  $190^\circ\text{C}$  с последующей выдержкой при данной температуре для сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным аллилсиланом, до и после экспонирования.

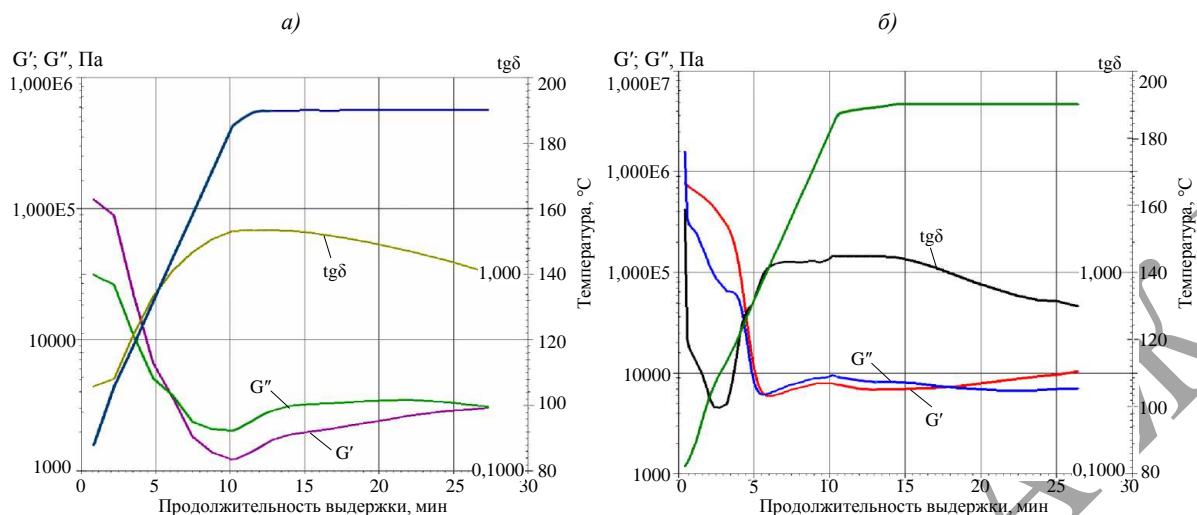


Рис. 5. Изменение тангенса угла механических потерь, модулей накопления и потерь при нагреве с постоянной скоростью до температуры 190 °С с последующей выдержкой при данной температуре для композиции 3 (сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным аллилсиланом) до (а) и после (б) экспонирования в течение 18 дней при нормальных условиях

Видно, что для нанокомпозита до экспонирования, с увеличением температуры  $\text{tg}\delta$  монотонно растет, достигает максимума, а затем монотонно уменьшается. Аналогичный вид имеют зависимости реологических характеристик ряда исследованных нанокомпозитов на основе сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным триметоксивинил- и триэтоксиоктилсиланами, которые не подвергались экспонированию и величина ПТР для которых составляла 1,4–1,6 г/10 мин.

После экспонирования при нормальных условиях вид реологических кривых существенно изменяется. Кривая  $\text{tg}\delta$  приобретает выраженный локальный минимум при температуре 125 °С, при этой же температуре на кривой модуля накопления появляется характерный перегиб, что может свидетельствовать о существовании в образце двух фаз с различными релаксационными характеристиками [42]. Аналогичный характер имеют реологические кривые для композиций на основе сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным триэтоксиоктилсиланом, с малым значением ПТР после экспонирования в течение 18 дней, а также кривые для немодифицированного сополимера как после экспонирования, так и в исходном состоянии.

На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что структура нанокомпозитов на основе сополимеров этилена и гексена-1 является лабильной и может изменяться в процессе экспозиции при нормальных условиях.

Можно предположить, что изменение структуры нанокомпозита связано с сорбцией влаги воздуха. Для проверки данного предположения один из синтезированных нанокомпозитов – композиция 5 (см. табл. 1) – подвергали тепловлажностному старению в следующих условиях: выдержка при температуре 50 °С и относительной влажности 98 % в течение 7 сут. Этую композицию также термообрабатывали при температуре 190 °С в течение 10 мин.

На рис. 6 приведено изменение значений  $\text{tg}\delta$  расплава при его нагреве с постоянной скоростью до температуры 190 °С с последующей выдержкой при данной температуре для композиции на основе сополимеров полииэтилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным триэтоксиоктилсиланом, в исходном состоянии, а также после тепловлажностного старения и термообработки.

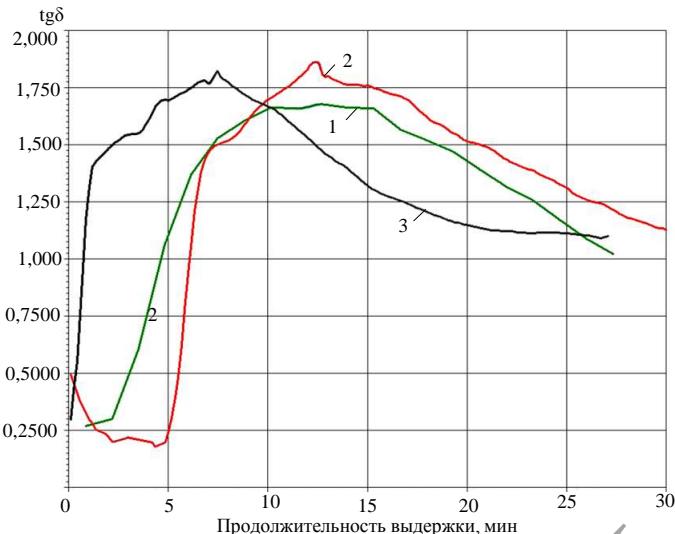


Рис. 6. Изменения тангенса угла механических потерь при нагреве с постоянной скоростью до температуры 190 °С с последующей выдержкой при данной температуре композиции 5 – сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным триэтоксиоктилсиланом, – в исходном состоянии (1), а также после тепловлажностного старения (2) и термообработки (3)

Видно, что воздействие факторов тепловлажностного старения приводит к изменению вида кривой  $\text{tg}\delta$ : на ней появляется характерный перегиб, который отмечен ранее на рис. 5. К аналогичному изменению вида кривой приводит и кратковременное воздействие высокой температуры. Однако в этом случае максимум на кривой  $\text{tg}\delta$  смещается в сторону меньшей температуры, что, возможно, свидетельствует о протекании деструктивных процессов при термообработке.

Существует несколько специфических особенностей нанокомпозитов с силанфункционализированным Нафеном, которые могут оказывать существенное влияние как на влагопоглощение при комнатной температуре, так и на особенности протекания химических процессов при термообработке. Так, процесс химической сшивки, протекающий по свободорадикальному механизму (аналогично сшитому полиэтилену типа РЕ-Ха), может катализироваться нановолокнами, структура которых провоцирует образование свободных радикалов на «концах» нановолокон, как показано, в частности, в теоретических работах на нанокластерах  $\text{SiO}_x$  [43]. При этом исследованные в данной работе нанокомпозиты не содержали антиоксидантов или других стабилизаторов. В качестве альтернативы при термовлажностном воздействии вероятно протекание сшивки посредством конденсации молекул аллоксисилианового аппрета с образованием связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  под действием воды (аналогично сшитому полиэтилену типа РЕ-Хб).

Все описанные процессы приводят к увеличению динамической вязкости расплава и уменьшению величины ПТР, относительный вклад каждого из этих процессов может быть выяснен на основании дополнительных исследований.

Следует отметить, что значение ПТР композиций нанокомпозитов сополимеров после термообработки и термовлажностного старения хотя и снижается, но не становится равным нулю – это означает, что сшивание происходит не по всему объему, а лишь в локализованных областях.

Перспективным для стабилизации таких нанокомпозитов также может оказаться подход, при котором реализуется иммобилизация антиоксиданта на поверхности нанонаполнителя Нафена по аналогии с работами [44, 45].

## Заключения

Путем катализитической полимеризации *in situ* синтезированы нанокомпозиты сополимеров этилена с гексеном-1 в присутствии дисперсий аппретированных нановолокон  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Нафен). Исследованы их термофизические, физико-механические и реологические свойства.

Показано, что функционализация поверхности нановолокон Нафена органосиланами дает возможность получения устойчивых наноразмерных дисперсий в условиях ультразвукового воздействия.

Показано, что замена в составе сополимера пропилена на гексен-1 существенно (на 30 °C) увеличивает стойкость нанокомпозитов к термоокислительной деструкции. Наилучшие механические характеристики для сополимеров этилена с гексеном-1 имеет нанокомпозит с Нафеном, функционализированным триметоксивинилсиланом.

Показано, что кратковременная выдержка образцов нанокомпозитов при температуре переработки или воздействии влажности при повышенной температуре приводит к снижению текучести расплава.

На основании реологических исследований установлено, что структура сополимера этилена и гексена-1, модифицированного силанизированным волокном Нафен, является лабильной и может изменяться под действием факторов, увеличивающих молекулярную подвижность. Результатом может являться более выраженная тенденция к образованию поперечных химических сшивок по сравнению с немодифицированными сополимерами (в том числе, вероятно, посредством конденсации молекул органосиланового аппрета) или увеличение плотности физической сетки зацеплений.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-29-03253 «Исследование возможности FDM печати нанокомпозитов на основе полиолефинов и наноразмерного волокна оксида алюминия Nafen, полученных методом *in situ* полимеризации с аппретированием волокна».*

## Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Доминанта национальной технологической инициативы. Проблемы ускорения развития аддитивных технологий в России // Металлы Евразии. 2017. № 3. С. 2–6.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Сорокин А.Е., Платонов М.М., Ларионов С.А. Селективное лазерное сплавление полимерных композиций на основе полиамида 12 // Труды ВИАМ. 2017. № 9 (57). Ст. 05 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-5-5.
5. Кирин Б.С., Лонский С.Л., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Материалы для 3D-печати на основе полиэфирэфиркетонов // Труды ВИАМ. 2019. № 4 (76). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-21-29.
6. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А., Сорокин А.Е. Влияние технологических режимов FDM-печати и состава используемых материалов на физико-механические характеристики FDM-моделей (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 10 (82). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.
7. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянчик Л.В. Физико-механические свойства нанокомпозитов с УНТ (обзор) // Труды ВИАМ. 2016. № 5 (41). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-8-8.

8. Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K. et al. Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties // Chemistry of Materials. 2001. Vol. 13. No. 10. P. 3516–3523.
9. Zhang S., Horrocks A.R. A review of flame retardant polypropylene fibres // Progress in Polymer Science. 2003. Vol. 28. No. 11. P. 1517–1538.
10. Krishnamoorti R., Yurekli K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2001. Vol. 6. No. 5–6. P. 464–470.
11. Salvat J.P., Briggs G., Bonard J.M. et al. Review article polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application an overview // Physical Review Letters. 1999. Vol. 82. P. 944.
12. Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S. et al. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization – trends and future perspectives // Progress in polymer science. 2009. Vol. 34. No. 6. P. 479–515.
13. Bikaris D. Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites // Materials. 2010. Vol. 3. No. 4. P. 2884–2946.
14. Abedi S., Abdouss M. A review of clay-supported Ziegler–Natta catalysts for production of polyolefin/clay nanocomposites through in situ polymerization // Applied Catalysis A: General. 2014. Vol. 475. P. 386–409.
15. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K. et al. Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties // Progress in polymer science. 2010. Vol. 35. No. 3. P. 357–401.
16. Yengejeh S.I., Kazemi S.A., Öchsner A. Carbon nanotubes as reinforcement in composites: a review of the analytical, numerical and experimental approaches // Computational Materials Science. 2017. Vol. 136. P. 85–101.
17. Bredeau S., Peeterbroeck S., Bonduel D. et al. From carbon nanotube coatings to high performance polymer nanocomposites // Polymer International. 2008. Vol. 57. No. 4. P. 547–553.
18. Bocchini S., Frache A., Camino G. et al. Polyethylene thermal oxidative stabilisation in carbon nanotubes based nanocomposites // European Polymer Journal. 2007. Vol. 43. No. 8. P. 3222–3235.
19. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 7. С. 651–685.
20. Захарова Г.С., Еняшин А.Н., Ивановская В.В. и др. Нанотрубки оксидов титана и ванадия: синтез и моделирование // Инженерная физика. 2003. Т. 5. С. 19.
21. Кидалов В.В., Дяденчук А.Ф. Нанотрубки оксида индия, полученные методом радикало-лучевой эпитаксии // Журналnano- и электронной физики. 2015. Т. 7. № 3. С. 03026-1–03026-3.
22. Saunders Z., Noack C.W., Dzombak D.A. et al. Characterization of engineered alumina nanofibers and their colloidal properties in water // Journal of Nanoparticle Research. 2015. Vol. 17. No. 3. P. 1–14.
23. Bravaya N.M., Galiullin A.B.N., Saratovskikh S.L. et al. Synthesis and properties of hybrid materials obtained by in situ copolymerization of ethylene and propylene in the presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanofibers (Nafen<sup>TM</sup>) on catalytic system racEt (2MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>/isobutylalumoxane // Journal of Applied Polymer Science. 2017. Vol. 134. No. 15. Ap. 44678. DOI: 10.1002/app.44678.
24. Bravaya N.M., Saratovskikh S.L., Panin A.N. et al. Influence of silane coupling agent on the synthesis and properties of nanocomposites obtained via in situ catalytic copolymerization of ethylene and propylene in the presence of modified Nafen<sup>TM</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanofibers // Polymer. 2019. Vol. 174. P. 114–122.
25. Agureev L.E., Laptev I.N., Ivanov B.S. et al. Development of Heat Resistant Aluminum Composite with Minor Addition of Alumina Nanofibers (Nafen<sup>TM</sup>) // Inorganic Materials: Applied Research. 2020. Vol. 11. No. 5. P. 1045–1050.
26. Voltsihhin N., Rodríguez M., Hussainova I. et al. Low temperature, spark plasma sintering behavior of zirconia added by a novel type of alumina nanofibers // Ceramics International. 2014. Vol. 40. No. 5. P. 7235–7244.
27. Qin H., Zhao C., Zhang S., Chen G. et al. Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonitenanocomposite // Polymer Degradation and Stability. 2003. Vol. 81. No. 3. P. 497–500.

28. Qin H., Zhang Z., Feng M. et al. The influence of interlayer cations on the photo oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite composites // Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics. 2004. Vol. 42. No. 16. P. 3006–3012.
29. Wu H., Krifa M., Koo J.H. Functionalized Nafion™ alumina nanofiber reinforced Polyamide 6 nanocomposites: mechanical, thermal and flame retardant properties // SAMPE Conference Proceedings, Baltimore MD, May 18–21, 2015. URL: <https://www.researchgate.net> (дата обращения: 05.07.2020).
30. Jin Y.H., Park H.J., Im S.S. et al. Polyethylene/Clay Nanocomposite by In Situ Exfoliation of Montmorillonite During Ziegler Natta Polymerization of Ethylene // Macromolecular rapid communications. 2002. Vol. 23. No. 2. P. 135–140.
31. Yang F., Zhang X., Zhao H. et al. Preparation and properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites by in situ polymerization // Journal of applied polymer science. 2003. Vol. 89. No. 13. P. 3680–3684.
32. Wei L., Tang T., Huang B. Synthesis and characterization of polyethylene/clay–silica nanocomposites: a montmorillonite/silica hybrid supported catalyst and in situ polymerization // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. 2004. Vol. 42. No. 4. P. 941–949.
33. Lee D.H., Kim H.S., Yoon K.B. et al. Polyethylene/MMT nanocomposites prepared by in situ polymerization using supported catalyst systems // Science and Technology of Advanced Materials. 2005. Vol. 6. No. 5. P. 457.
34. Hoang E.M., Allen N.S., Liauw C.M. et al. The thermo-oxidative degradation of metallocenepolyethylenes. Part 1: long-term thermal oxidation in the solid state // Polymer degradation and stability. 2006. Vol. 91. No. 6. P. 1356–1362.
35. Carneiro O.S., Silva A.F., Gomes R. Fused deposition modeling with polypropylene // Materials & Design. 2015. Vol. 83. P. 768–776.
36. Hertel S., Drexler M., Drummer D. Additive manufacturing of poly (propylene) by means of melt extrusion // Macromolecular Materials and Engineering. 2016. Vol. 301. No. 12. P. 1482–1493.
37. Schirmeister C.G., Hees T., Licht E.H. et al. 3D printing of high density polyethylene by fused filament fabrication // Additive Manufacturing. 2019. Vol. 28. P. 152–159.
38. Spoerk M., Savandaiah C., Arbeiter F. et al. Optimization of mechanical properties of glassspheresfilled polypropylene composites for extrusion based additive manufacturing // Polymer Composites. 2019. Vol. 40. No. 2. P. 638–651.
39. Spoerk M., Sapkota J., Weingrill G. et al. Shrinkage and warpage optimization of expanded-perlite-filled polypropylene composites in extrusion-based additive manufacturing // Macro-molecular Materials and Engineering. 2017. Vol. 302. No. 10. P. 1700143.
40. Saw L.T., Zainuddin F., Cao X.V. et al. The thermal-mechanical degradation of mineral-filled polypropylene-ethylene copolymer composites during extrusion process // Polymer Composites. 2021. Vol. 42. No. 1. P. 83–97.
41. Gijsman P. Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service // e-Polymers. 2008. Vol. 8. No. 1. P. 1–34. DOI: 10.1515/epoly.2008.8.1.727.
42. Мэнсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 440 с.
43. Lepeshkin S., Baturin V., Tikhonov E. et al. Super-oxidation of silicon nanoclusters: magnetism and reactive oxygen species at the surface // Nanoscale. 2016. Vol. 8. No. 44. P. 18616–18620.
44. Watanabe R., Sugahara A., Haghjara H. et al. Polypropylene-Based Nanocomposite with Enhanced Aging Stability by Surface Grafting of Silica Nanofillers with a Silane Coupling Agent Containing an Antioxidant // ACS omega. 2020. Vol. 5. No. 21. P. 12431–12439.
45. Shi X., Wang J., Jiang B. et al. Hindered phenol grafted carbon nanotubes for enhanced thermal oxidative stability of polyethylene // Polymer. 2013. Vol. 54. No. 3. P. 1167–1176.

УДК 677.53

Е.Н. Каблов<sup>1</sup>, Б.В. Щетанов<sup>1</sup>, А.Н. Большаякова<sup>1</sup>,  
И.Ю. Ефимочкин<sup>1</sup>, Е.М. Щербаков<sup>1</sup>

## НИОБИЙ, АРМИРОВАННЫЙ ВОЛОКНАМИ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Часть 1. Двухкомпонентные композиции

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-58-77

Представлены результаты работ по созданию высокотемпературных композитов на основе ниобия и волокон  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с барьерными покрытиями TiN, Mo, W, а также контролируемыми (Si, Ti) и неконтролируемыми (O, C) примесями. Проведен анализ двойных (Nb–Si, Nb–C, Nb–O) и тройных (Nb–Si–Ti, Nb–Fe–Ti) диаграмм испытаний. За основу получения композитов взят порошковый метод механического легирования подготовки шихты с последующим ее горячим прессованием совместно с монокристаллическими волокнами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Проведен анализ взаимодействия волокон с матрицей, где матрицей являлся Nb или сплав на основе двойных или тройных диаграмм.

**Ключевые слова:** Nb матрица, монокристаллические волокна  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, барьерное покрытие TiN, барьерное покрытие Mo, барьерное покрытие W, высокотемпературная прочность при изгибе.

E.N. Kablov<sup>1</sup>, B.V. Shchetanov<sup>1</sup>, A.N. Bolshakova<sup>1</sup>,  
I.Yu. Efimochkin<sup>1</sup>, E.M. Shcherbakov<sup>1</sup>

## NIOBIUM REINFORCED BY $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FIBERS

### Part 1. Two-Component Compositions

The paper reviews the results of development of a new class of high-temperature composites based on niobium and various types of reinforcers continuous monocrystalline fibers (MCF)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with TiN, Mo, W barrier coatings, and with controlled (Si, Ti) and uncontrolled (O, C) impurities. The analysis of Nb–Si, Nb–C, Nb–O binary diagrams and Nb–Si–Ti, Nb–Fe–Ti ternary diagrams was performed, on the basis of which the matrix compositions were selected. The basis for the preparation of composites was the powder method of mechanical alloying of the mixture preparing, followed by its pressing together with  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MCF by spark plasma sintering (SPS) and further preparation of experimental samples. An analysis of the interaction of fibers with a matrix was carried out, where the matrix was Nb or system on the basis of the above mentioned binary or ternary diagrams.

**Keywords:** Nb matrix,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monocrystalline fibers, TiN barrier coating, Mo barrier coating, W barrier coating, high-temperature bending strength.

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

### Введение

Наиболее важным применением композиционных материалов (КМ) с металлической матрицей являются литые лопатки газотурбинных двигателей [1]. Эти детали работают при высоких температурах и уровнях напряжений, близких к предельным для традиционных металлических сплавов, и, следовательно, КМ по своим свойствам должны достичь или превзойти обычные сплавы, чтобы быть конкурентоспособными [2–4].

Жаропрочные никелевые сплавы, включая эвтектические сплавы с направленной структурой, из-за относительно низкой температуры плавления ( $\sim 1400$  °C) в настоящее время не могут рассматриваться в качестве альтернативы высокотемпературным ( $>1350$  °C) конструкционным материалам будущего [5]. Наиболее перспективными в этом направлении являются эвтектики на основе двойных систем Nb–Si и Mo–Si с дисперсионным упрочнением интерметаллидами [6–9]. Кроме дисперсионного механизма упрочнения представляет интерес исследовать и способ армирования КМ высокотемпературными волокнами [10, 11], особенно монокристаллическими волокнами (МКВ) оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с температурой плавления 2053 °C [12–14], которые наиболее эффективны при армировании ниобия, поскольку имеют близкие значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) [15].

В данной статье не рассматриваются материалы, которые представляют собой эвтектические сплавы, получаемые направленной кристаллизацией, с микроструктурой, состоящей из пластинок или стержнеобразных морфологических построений одной фазы внутри другой [16]. Такие материалы относят к КМ, получаемым методом *in situ*. Эвтектические сплавы сочетают многие признаки как обычных традиционных сплавов, так и КМ – например, полученных путем введения дискретных волокон (усов) в матрицу [17, 18]. Подобные сплавы привлекают большое внимание в связи с возможностями высокотемпературного использования благодаря высокой термодинамической стабильности эвтектических систем, поэтому в последнее время предпринимаются попытки проверить эффект дополнительного упрочнения эвтектик системы Nb–Si непрерывными волокнами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которые будут рассмотрены во второй части статьи.

Кроме того, система на основе ниobia перспективна для применения, поскольку плотность ниobia ( $8570$  кг/м<sup>3</sup>) меньше не только плотности молибдена ( $10220$  кг/м<sup>3</sup>), но и никеля ( $8910$  кг/м<sup>3</sup>), что существенно для материалов, используемых в авиакосмической отрасли. Однако КМ на основе ниobia (наряду с высокотемпературной ползучестью) склонны к окислению как при рабочих, так и при низких температурах [19, 20]. Несмотря на это разработчики КМ считают систему Nb–МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) наиболее перспективной для создания суперсплавов на рабочие температуры  $>1300$  °C, а исследования по разработке антиокислительных (для КМ) и диффузационно-барьерных покрытий (для МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )) считаются одними из наиболее важных для данной проблематики [21].

При разработке высокотемпературных КМ помимо расплавной технологии возможно использование более простых и экономичных методов порошковой металлургии, которые позволяют практически без повреждения поверхности волокна обеспечить хороший контакт волокон с порошковой матрицей, а также контролировать фазовый и гранулометрические составы композиционных порошков [22, 23].

Исследования КМ проводили на «непрерывных» композициях двухкомпонентной системы «ниобий–волокно» и многокомпонентных системах с длиной волокна, превышающей длину экспериментального образца [15].

Цель данной работы – исследование влияния барьерных покрытий и термической обработки для непрерывной композиции Nb–МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) на межфазную границу «матрица–волокно», вид межфазной связи, структуру и высокотемпературную (1300 °C) прочность КМ.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 12.3. «Металлические композиционные материалы (МКМ) на основе Nb, Mo и их интерметаллидов» [5].

## Материалы и методы

Композиционные материалы изготавливали порошковым методом: горячим прессованием в графитовой пресс-форме порошка Nb со средним диаметром частиц 250 мкм и МКВ ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) как без покрытия, так и с покрытием; содержание в КМ оксида алюминия составляло ~7 % (объемн.). Для изготовления матрицы использовали промышленный порошок ниobia марки НбП-26 (ГОСТ 26252–84) чистотой 99,7%; фракционный анализ порошка проводили на установке марки Analyzette 22 MicroTec.

Монокристаллические волокна  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выращены из расплава по методу Степанова [14]. Прочность при растяжении исследовали при температуре 20 °C на установке Instron 5965 по методу рамки (база испытаний 25 мм), а при температуре 1300 °C – на установке Instron 1195 (база испытаний 50 см) [24]. В обоих случаях скорость перемещения траверсы составляла 2 мм/мин.

Прочность КМ при трехточечном изгибе при температурах 20 и 1300 °C определяли на разрывной машине Instron 5882, оснащенной печью сопротивления [25]. Размер образцов составлял 60×8×(3–6) мм с базой испытаний 40 мм при скорости перемещения траверсы 2 мм/мин.

Барьерные покрытия на основе TiN, Mo и W (толщина – от 5 до 40 мкм) наносили на волокна ионно-плазменным методом с помощью установки ВУ-1БС при скорости напыления 0,5–1,0 мкм/мин; адгезию покрытия к волокнам  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оценивали по ГОСТ 9.302–88 (метод рисок).

Фазовый состав исследовали на массивных образцах с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 с использованием Cu K<sub>α</sub>-излучения.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 18898–89.

Структуру материалов и распределение элементов на межфазных границах изучали на электронном микроскопе JCMA-733 фирмы Jeol с использованием микроанализатора Inca Energy.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi SU8010 с использованием приставки с твердотельным кремниевым детектором X-max N80. Построение карт распределения элементов, визуализацию энергодисперсионных спектров и расчеты локального состава проводили с использованием программных модулей AzTec.

## Результаты

На рис. 1 представлена бимодальная гистограмма распределения порошков ниobia по размеру частиц.

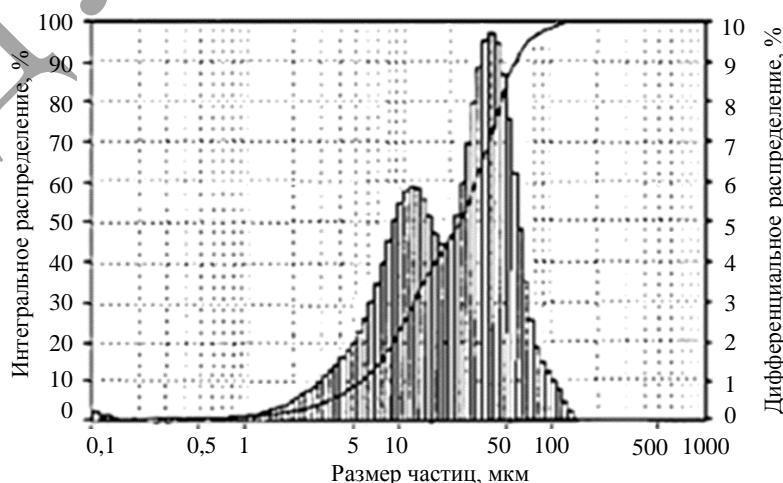


Рис. 1. Гистограмма распределения порошка Nb по размеру частиц

Видно, что порошок ниобия состоит из двух фракций: мелкой с пиком гистограммы  $\sim 12$  мкм и более крупной с пиком  $\sim 40$  мкм. Результаты рентгенофазового анализа, проведенного для проверки чистоты ниобия, представлены в табл. 1, где показаны экспериментальные значения межплоскостных расстояний и табличные данные (PDF2002) для ниобия.

*Таблица 1*  
**Экспериментальные и табличные значения межплоскостных расстояний ( $d_{hkl}$ ) для ниобия**

| Экспериментальные значения |               | Табличные значения |                    |
|----------------------------|---------------|--------------------|--------------------|
| $d (d_{hkl})$ , нм         | $I/I_0^*$     | $D (d_{hkl})$ , нм | $I/I_0$ , отн. ед. |
| 0,2336                     | Сильная связь | 0,2338             | 100                |
| 0,1653                     | Слабая связь  | 0,1653             | 16                 |
| 0,1350                     | Средняя связь | 0,1350             | 20                 |

\* Отношение интенсивностей.

Согласно данным, представленным в табл. 1, отклонение экспериментальных численных значений межплоскостных расстояний для ниобия относительно табличных значений составляет не более 0,0002 нм, что свидетельствует о его достаточно высокой чистоте.

На рис. 2 представлены графики прочности при комнатной температуре и высокотемпературной (1400 °C) прочности волокон  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при растяжении в зависимости от их диаметра.

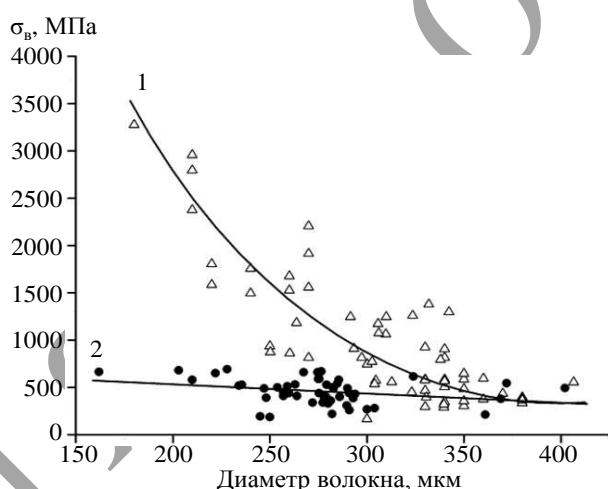


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении  $\sigma_b$  от диаметра монокристаллического волокна при температурах 20 (1) и 1400 °C (2)

Прочность сцепления покрытий TiN [26], Mo [27] и W [28] с МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) оценивали по методу рисок. На фотографиях покрытий с надрезами, представленных на рис. 3, видно отсутствие отслоения покрытий как в местах пересечения надрезов, так и вблизи надрезов.

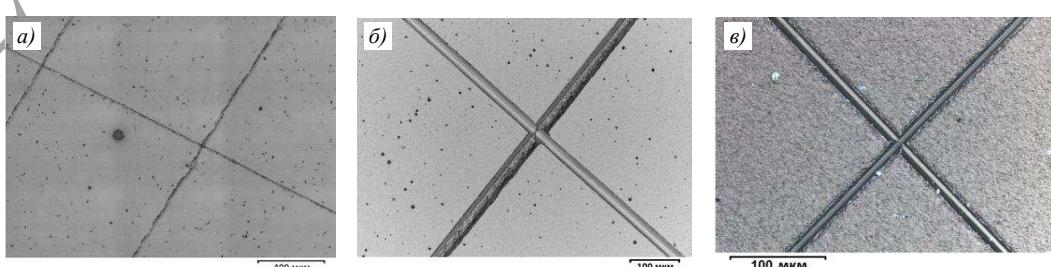


Рис. 3. Барьерные покрытия из нитрида титана (а), молибдена (б) и вольфрама (в) на корундовых подложках (темные пересекающиеся линии – следы надрезов алмазным инструментом)

При выборе материалов для покрытий учитывали их свойства:

*Нитрид титана*

- является высокожаропрочным материалом [29];
- температура плавления по разным источникам составляет от 2930 до 3205 °C;
- плотность покрытия TiN ( $5440 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) существенно меньше плотности ниобия ( $8570 \text{ кг}/\text{м}^3$ ), что снижает массу КМ;
- для покрытия TiN значение ТКЛР ( $\alpha = 9,35 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ) достаточно близко к значению для ниобия ( $\alpha = 7,31 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ).

*Молибден*

- является тугоплавким металлом [15];
- температура плавления составляет  $2610 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- плотность  $1020 \text{ кг}/\text{м}^3$ ;
- ТКЛР равен  $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ;
- не взаимодействует с оксидом алюминия при  $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- образует с Nb непрерывный ряд твердых растворов [19].

*Вольфрам*

- обладает самой высокой из всех тугоплавких металлов [15] температурой плавления  $3422 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- плотность  $1925 \text{ кг}/\text{м}^3$ ;
- ТКЛР равен  $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ;
- образует с Nb непрерывный ряд твердых растворов [19].

Для изучения границы «волокно–матрица» при помощи растрового электронного микроскопа получены фотографии шлифов с торцевой поверхности КМ с ниобиевой матрицей, армированной МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) без покрытия и с барьерными покрытиями TiN, Mo и W. Основное, на что следует обратить внимание при анализе полученных изображений, – это отсутствие химического взаимодействия как практически по всем границам «матрица–волокно» (рис. 4, *a*), так и по границам «волокно–покрытие–матрица» со всеми исследуемыми покрытиями (рис. 4, *б–г*). Следует отметить, что затемненная зона между барьерным покрытием и волокном на рис. 4, *б* не является зоной взаимодействия, поскольку снимок получен во вторичных электронах (SEI).

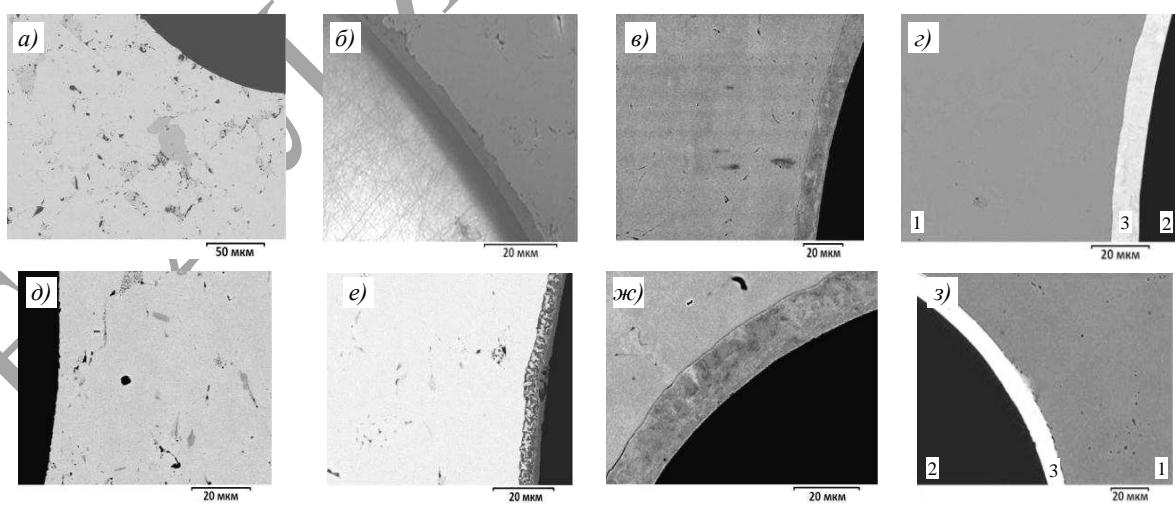


Рис. 4. Микроструктуры торцевых поверхностей композиционного материала (КМ), армированного монокристаллическими волокнами ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), после горячего прессования (*а–г*) и после термической обработки (*д–з*): без покрытия (*а, д*) и с барьерными покрытиями TiN (*б, е*), Mo (*в, ж*), W (*г, з*). Цифрами на рис. 4, *г, з* обозначены компоненты КМ: 1 – матрица; 2 – волокно; 3 – покрытие

Термическая обработка при температуре 1300 °С в случае волокна без покрытия также не привела к взаимодействию на границе «матрица–волокно» (рис. 4, *д*), то же самое наблюдается и после термической обработки волокон с покрытием, за исключением случая с покрытием TiN (рис. 4, *е*), где на границе «покрытие–матрица» виден специфический контраст.

Таким образом, в КМ, армированном МКВ ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с барьерными покрытиями на основе нитрида титана, молибдена или вольфрама, контраст обнаружен только в одном случае – на межфазной границе «покрытие–матрица» с покрытием на основе нитрида титана после 100-часового воздействия при температуре 1300 °С.

### Обсуждение и заключения

Основываясь на представленных ранее результатах, достаточно сложно сделать даже предварительный вывод о механизме упрочнения КМ, не вводя понятия о «сильной» и «слабой» межфазной связи, как это сделано в работе [30]. Поэтому введены следующие понятия о межфазных связях: «сильная» связь обусловлена химическим взаимодействием между граничащими фазами, в результате чего образуется химический продукт реакции; «слабая» межфазная связь является механической (фрикционной), поскольку обусловлена в основном трением. Для композитов на основе интерметаллида никеля определены численные значения связей: для «сильной» связи ~280 МПа, для «слабой» ~100 МПа [30].

В соответствии с предложенными понятиями о связях можно предварительно заключить, что во всех исходных образцах без термической обработки, армированных МКВ ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (рис. 4, *а–г*), по границам «матрица–покрытие–волокно» образовалась слабая межфазная связь. После термической обработки, только на границе «матрица–покрытие» в образце с барьерным покрытием TiN (рис. 4, *е*) визуально обнаружено изменение Z-контраста, который пропорционален плотности фазовых составляющих.

**Покрытие на основе нитрида титана.** Для того чтобы установить факт наличия или отсутствия химического взаимодействия проведено изучение элементного состава (основных элементов – Nb, Ti, Al, O и др.) методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), результаты которого представлены на рис. 5. Из анализа полученных результатов (рис. 4 и 5, табл. 2) можно сделать вывод, что после 100-часовой термической обработки на границе «покрытие–матрица» имеет место взаимная диффузия приграничных элементов матрицы (Nb) и покрытия (Ti, N): содержание ниобия в покрытии составляет 0,43 % (атомн.) в спектре 82, а содержание Ti и N в приграничном слое матрицы соответственно 17,23 и 4,37 % (атомн.) в спектре 81. Этот факт дает основание предположить, что на границе «покрытие–матрица» с большой долей вероятности прошла химическая реакция с образованием соединения нитрида титана, что свидетельствует о возможности создания сильной связи.

На рис. 5, *б–г* приведены спектрограммы для наиболее значимых участков зон взаимодействия на границе «матрица–покрытие» и вблизи границы «покрытие–волокно» (спектры 81–83).

Визуально химического взаимодействия на участке вблизи границы «волокно–покрытие» (спектр 83) не обнаружено. Однако наблюдается диффузия Ti (5,23 % (атомн.)) и N (10,23 % (атомн.)) из покрытия в волокно (спектр 83, табл. 2). Это заключение не противоречит результатам исследования, представленным на рис. 4, но дополняет их.

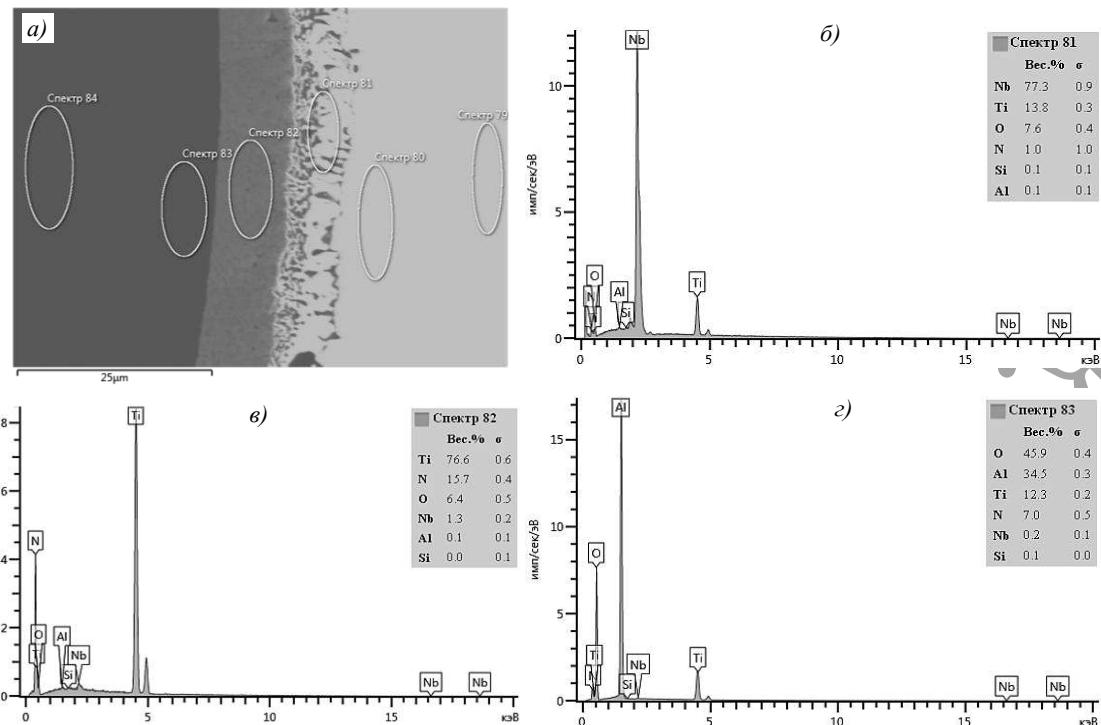


Рис. 5. Карта проведения микрорентгеноспектрального анализа элементов в композиционном материале после теплового старения (а) и спектрограммы в зоне взаимодействия матрицы и покрытия (б), в покрытии (в) и в волокне вблизи границы с покрытием (г). Микрорентгеноспектральный анализ проведен Ф.Н. Караваевцевым [11]

Таблица 2

**Содержание элементов в спектрах 79–84,  
согласно карте проведения микрорентгеноспектрального анализа  
в композиционном материале после теплового старения (рис. 4, а)**

| Условный<br>номер<br>спектра | Содержание элементов |       |       |      |       |       |            |       |       |      |       |       |
|------------------------------|----------------------|-------|-------|------|-------|-------|------------|-------|-------|------|-------|-------|
|                              | % (по массе)         |       |       |      |       |       | % (атомн.) |       |       |      |       |       |
|                              | N                    | O     | Al    | Si   | Ti    | Nb    | N          | O     | Al    | Si   | Ti    | Nb    |
| 79                           | 0,54                 | 3,52  | 0,01  | 0,22 | 0     | 95,70 | 2,95       | 16,97 | 0     | 0,61 | 0     | 79,20 |
| 80                           | 0                    | 4,12  | 0,04  | 0,17 | 0     | 95,67 | 0          | 19,88 | 0,12  | 0,47 | 0     | 79,53 |
| 81                           | 1,03                 | 7,57  | 0,09  | 0,14 | 13,83 | 77,34 | 4,70       | 28,23 | 0,11  | 0,30 | 1,23  | 49,60 |
| 82                           | 1,71                 | 6,30  | 0,08  | 0,03 | 6,70  | 1,25  | 35,77      | 12,67 | 0,10  | 0,04 | 50,99 | 0,43  |
| 83                           | 0,03                 | 45,91 | 34,47 | 0,80 | 12,31 | 0,19  | 10,23      | 58,3  | 26,01 | 0,06 | 5,23  | 0,04  |
| 84                           | 0                    | 46,83 | 52,91 | 0    | 0     | 0,21  | 0          | 59,84 | 40,09 | 0    | 0,03  | 0,05  |

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что диффузионно-барьерное покрытие из нитрида титана выполняет свои функции по защите МКВ ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) от коррозионного воздействия Nb вполне удовлетворительно (табл. 2, спектр 83). Вместе с тем диффузия элементов покрытия (Ti, N) в волокно вносит в межфазную связь определенную долю сильной связи, из-за чего связь становится смешанной. Вопрос количественного определения доли вклада каждого вида связи является достаточно сложным, поэтому далее будем также предварительно оценивать вид связи в обозначениях, введенных в работе [30]. В данном случае при помощи результатов дополнительных исследований КМ после термической обработки с использованием МРСА подтвержден вывод, сделанный ранее на основании изучения

микроструктуры шлифов волокон с покрытием TiN: на границе «волокно–покрытие» образуется слабая связь, а на границе «покрытие–матрица» – сильная связь или усиленная слабая.

Для установления влияния барьера покрытия на основе нитрида титана на прочность КМ в зависимости от вида связи проведены высокотемпературные испытания на изгиб при температуре 1300 °С исходных КМ (после горячего прессования) и КМ после термической обработки. Полученные результаты испытаний показали, что при температуре 1300 °С прочность исходного КМ, армированного волокнами без покрытия, больше значения прочности матрицы в 2,2 раза, в то время как прочность КМ, упрочненного волокнами с покрытием, больше в 1,8 раза. Прочность же материала, армированного волокнами с покрытием, после термической обработки увеличивается и превышает прочность матрицы в 2,4 раза.

Полученные результаты определения прочности КМ согласуются с установленными видами связи в работе [30]. Наиболее высокую прочность показал КМ, у которого связь «матрица–волокно» после термической обработки изменилась со слабой на сильную (или слабая связь усилилась за счет взаимной диффузии титана с азотом) – по механизму встречной диффузии алюминия с кислородом.

Таким образом, эффективность армирования КМ при использовании порошкового метода можно повысить не только при помощи увеличения коэффициента наполнения армирующего компонента, но и за счет установления видов связи и их численных значений, чего можно достичь путем применения соответствующей технологии. При этом следует иметь в виду, что диффузия химических элементов на границе «матрица–покрытие» при большой продолжительности термической обработки может привести к изменению структуры матрицы и фазового состава в приграничном слое. Это в конечном итоге приведет к разупрочнению КМ, а чрезмерное химическое взаимодействие на границе «волокно–покрытие» – к коррозии поверхности волокна.

По результатам исследований данного раздела установлено:

- диффузионно-барьерное покрытие TiN удовлетворительно защищает МКВ ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) от коррозионного воздействия Nb;
- предложенная в работе [30] качественная оценка видов связи по микроструктуре межфазных границ хорошо согласуется с результатами микроструктурных исследований.

**Покрытие на основе молибдена.** Для идентификации видов связи с молибденовым покрытием проведен анализ микроструктуры торцевых поверхностей шлифов волокон в КМ (рис. 4, в, ж). На фотографиях как исходного КМ, так и КМ после термической обработки видно отсутствие химического взаимодействия по границам «волокно–покрытие–матрица». Следовательно, в первом приближении можно заключить, что все межфазные связи являются слабыми. Для проверки данного вывода проведен предварительный МРСА элементного состава вблизи межфазных границ исходного КМ (рис. 6, табл. 3, спектры 16–19) и КМ после термической обработки (рис. 7, табл. 4, спектры 35–38).

Как видно из данных табл. 3 и 4, ниобий не обнаружен ни в спектрах 17 и 18 (табл. 3), ни в спектрах 36 и 37 (табл. 4). Следовательно, Nb проник в покрытие из Mo не более чем на 1 мкм как в исходном КМ (рис. 6, спектр 17), так и в КМ после термической обработки (рис. 7, спектр 36), что значительно отличается от картины активности, наблюдавшейся в случае использования покрытия из нитрида титана (рис. 7, спектр 36).

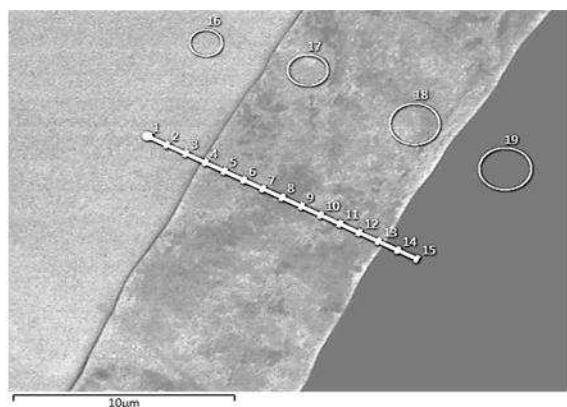


Рис. 6. Карта микрорентгеноспектрального анализа элементов в исходном композиционном материале: предварительный анализ – спектры 16–19, линейный микроанализ – спектры 1–15

Таблица 3

**Содержание элементов в спектрах, полученных при предварительном анализе, согласно карте проведения микрорентгеноспектрального анализа в исходном композиционном материале (рис. 6)**

| Условный номер спектра | Содержание элементов, % (атомн.) |      |      |      |
|------------------------|----------------------------------|------|------|------|
|                        | Nb                               | Mo   | Al   | O    |
| 16                     | 88,7                             | 0    | 0    | 11,3 |
| 17                     | 0                                | 95,1 | 0    | 4,9  |
| 18                     | 0                                | 86,9 | 0    | 13,1 |
| 19                     | 0                                | 0    | 40,1 | 59,9 |

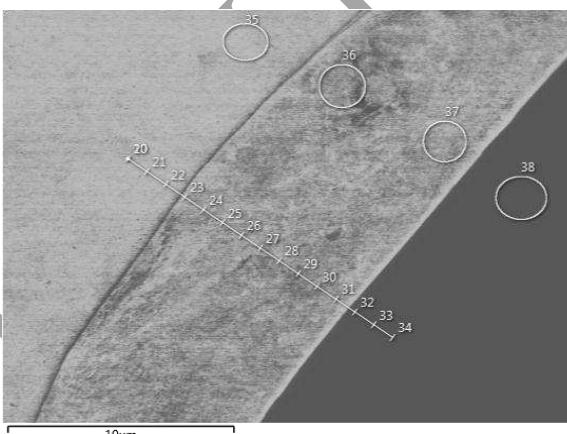


Рис. 7. Карта микрорентгеноспектрального анализа элементов в композиционном материале после термической обработки: предварительный анализ – спектры 35–38; линейный микроанализ – спектры 20–34

Таблица 4

**Содержание элементов в спектрах, согласно карте проведения микрорентгеноспектрального анализа в композиционном материале после термической обработки (рис. 7)**

| Условный номер спектра | Содержание элементов, % (атомн.) |      |      |      |
|------------------------|----------------------------------|------|------|------|
|                        | Nb                               | Mo   | Al   | O    |
| 35                     | 88,6                             | 0    | 0    | 11,4 |
| 36                     | 0                                | 95,8 | 0    | 4,2  |
| 37                     | 0                                | 94,0 | 0    | 6,0  |
| 38                     | 0                                | 0    | 39,7 | 60,3 |

С целью уточнения полученных результатов проведены дополнительные исследования с применением приема элементного линейного микронализа (со шкалой  $\sim 1$  мкм). Установлено, что в исходном КМ количество Nb на границе с Mo (спектр 4) составляет 6,3 % (атомн.), на расстоянии  $\sim 1$  мкм от указанной границы (спектр 5): 1,6 % (атомн.), а в спектре 6 на расстоянии  $\sim 2$  мкм Nb не обнаруживается. В КМ после термической обработки количество Nb на границе с Mo (спектр 23) несколько больше, чем в исходном КМ, и составляет 9,2 % (атомн.), а на расстоянии  $\sim 1$  мкм от указанной границы (спектр 24) Nb отсутствует. Следовательно, Nb проникает в диффузионно-барьерное покрытие из Mo на расстояние  $\sim 1$  мкм.

Таким образом, можно сделать вывод, что по сравнению с покрытием из нитрида титана диффузионно-барьерное покрытие МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) из Mo обладает значительно лучшими защитными свойствами. Отметим, что после термической обработки связи остаются слабыми. Это связано, по-видимому, с тем, что Nb образует с Mo непрерывный ряд твердых растворов при высоких температурах ( $2300$  °C) и довольно слабо взаимодействует с покрытием из Mo в условиях испытаний и изготовления КМ. Взаимодействие между Nb и Mo, по-видимому, происходит, но по диффузионному механизму, что не противоречит установленным в работе [30] видам связи. В соответствии с результатами испытаний значения высокотемпературной ( $1300$  °C) прочности для исходного КМ и КМ после термической обработки приблизительно одинаковы и на 35 % превосходят прочность матрицы.

**Покрытие на основе вольфрама.** Рассмотрим структуру межфазных границ КМ, армированного МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) с вольфрамовым покрытием. Микроструктуры шлифов КМ с ниобиевой матрицей, снятые с помощью растрового электронного микроскопа, представлены на рис. 8, при этом шлифы вырезали так, чтобы волокна были видны с торцов. На снимке исходного образца (рис. 8, *а*) межфазные границы «матрица–покрытие» и «покрытие–волокно» отчетливо видны по границе их непосредственного контакта, т. е. по разделительной линии, однако структура линии не видна. Не видна структура межфазной разделительной линии и по границе «покрытие–волокно», т. е. линии их непосредственного контакта (рис. 8, *б*).

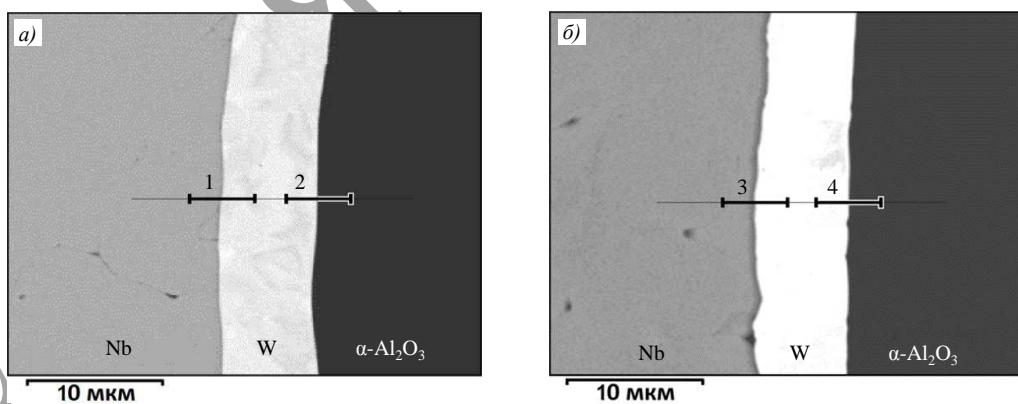


Рис. 8. Микроструктуры торцевых поверхностей композиционного материала: *а* – после горячего прессования (исходное состояние); *б* – после термической обработки. Жирные линии, обозначенные цифрами 1–4, являются картами для микрокартирования соответствующих границ, где численные значения карт представлены в виде оси абсцисс

Таким образом, химического взаимодействия в исходном КМ, армированном волокнами с вольфрамовым покрытием, не наблюдается ни на границе «матрица–волокно», ни на границе «волокно–покрытие» (рис. 8, *а*). После термической обработки

КМ при температуре 1300 °С химического взаимодействия также визуально не обнаружено. Что касается W, то в соответствии с принятыми понятиями о межфазных связях можно заключить, что в исследуемом исходном КМ, армированном МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) с вольфрамовым покрытием, произошло образование слабых межфазных связей по границам «матрица–покрытие–волокно» (рис. 8, *a*, линии 1 и 2), так же как и после термической обработки на аналогичных границах (рис. 8, *б* линии 3 и 4). Некоторое сомнение вносит наличие тени или полутени на разделительной линии межфазной границы (линия 3).

Следовательно, можно сделать вывод, что как в исходных образцах, так и после температурного старения межфазные связи являются слабыми. Этот факт представляет интерес, поскольку после термической обработки при температуре 1300 °С в межфазных границах происходят различного рода изменения их структуры. Результаты предварительных исследований межфазных границ «матрица–покрытие–волокно» с использованием МРСА, включая локальные и линейные (дискретные – с шагом 0,5–1,0 мкм) методы картирования, показали, что ширина границ весьма небольшая (~1 мкм) и, следовательно, изучать динамику диффузии отдельных элементов в таком слое достаточно затруднительно. Поэтому проведены индивидуальные исследования каждой границы при помощи микрокартирования с шагом 0,1 мкм и сглаживающего метода МРСА на участках протяженностью 5–6 мкм (рис. 9).

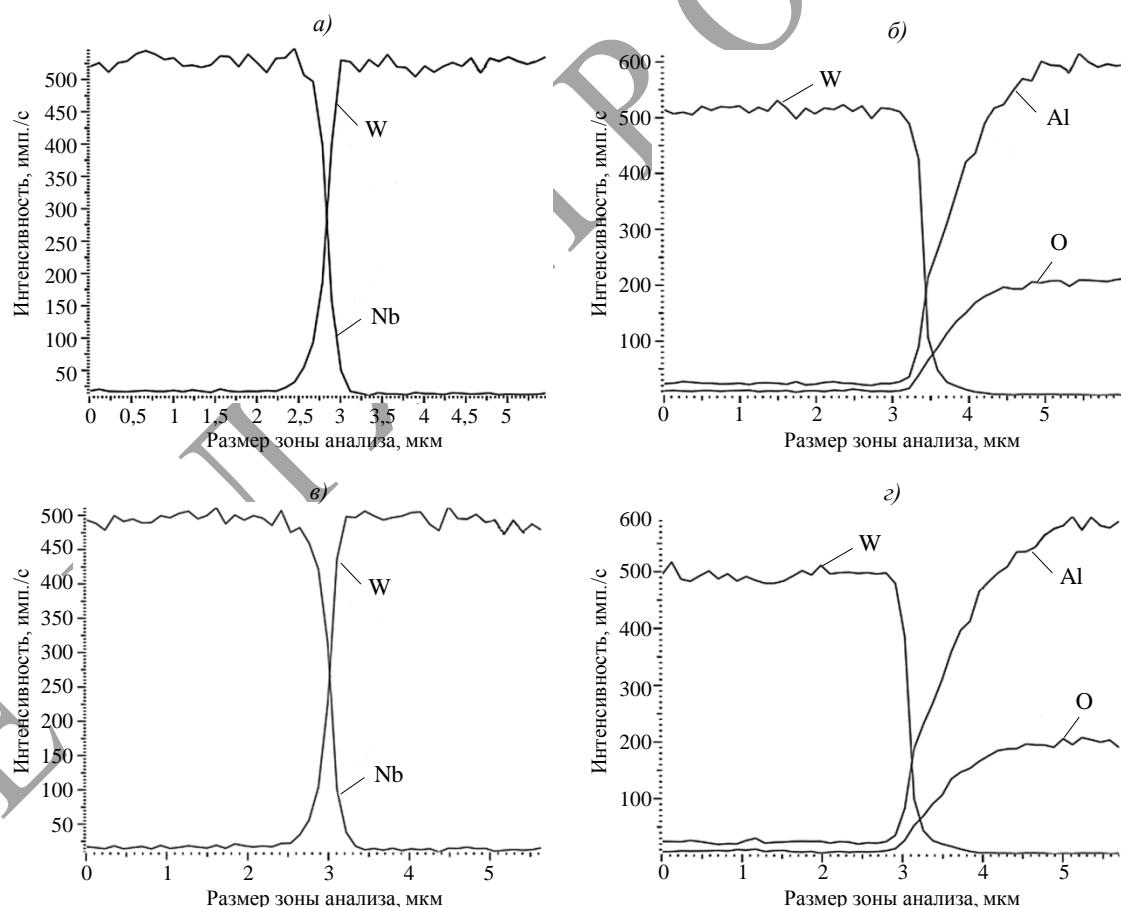


Рис. 9. Динамика изменения содержания элементов на границах «матрица–покрытие–волокно» композиционного материала с ниобиевой матрицей, армированной монокристаллическими волокнами ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) с вольфрамовым покрытием в исходном состоянии (*а, б*) и после термической обработки при температуре 1300 °С (*в, г*)

Видно, что ширина межфазных границ крайне небольшая и находится в пределах 1 мкм. После такого тщательного исследования самым неожиданным оказалось то, что изменения на границах в исходном КМ и КМ после термической обработки настолько незначительные, что правильнее сказать – изменений не наблюдается, т. е. отсутствует химическое взаимодействие, которое не обнаружено и на границе «покрытие–волокно».

Таким образом, результаты исследований межфазных границ «матрица–покрытие–волокно» показали, что вольфрамовые покрытия весьма эффективно работают по защите ниобиевой матрицы от окисления и являются диффузионно-барьерной преградой.

На основании приведенных исследований следует, что вольфрамовое барьерное покрытие для МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) обладает значительно лучшими защитными свойствами по сравнению с покрытием из нитрида титана. Отмечено также, что после термической обработки связи остаются слабыми, так как вольфрам, так же как и молибден, образует непрерывный ряд твердых растворов с ниобием при весьма высоких температурах (2400 °C и более) [19] и слабо взаимодействует с ниобием при тестируемой температуре. Взаимодействие между ниобием и вольфрамом происходит также по диффузионному механизму, что не противоречит установленным в работе [30] видам связи. Как показали испытания, значения высокотемпературной (1300 °C) прочности для исходного КМ и КМ после термической обработки приблизительно одинаковы и превосходят значения прочности для матрицы и КМ с молибденовым покрытием волокон – на 35 %.

Анализ результатов данной работы на начальном этапе свидетельствует о том, что прочность при изгибе при температуре 1300 °C исходного КМ с ниобиевой матрицей, упрочненной МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) без покрытия, в 2,2 раза больше, чем у матрицы, а КМ, упрочненного волокнами с покрытием, – в 1,8 раза; после термической обработки при температуре 1300 °C прочность композиции, армированной волокнами с покрытием TiN, увеличивается и превышает прочность матрицы в 2,4 раза. Предположительно механизм упрочнения заключается в образовании в композиции «ниобий–покрытие–волокно» сильной связи на границе «ниобий–покрытие» за счет взаимодиффузии Nb и Ti [26]. По-видимому, для длительного использования КМ необходимо более тугоплавкое покрытие на волокнах – например, на основе Mo или W. Аналогичные исследования проведены и показано, что прочность композиции даже после термической обработки при температуре 1300 °C в обоих случаях из-за образования слабой связи превысила прочность матрицы на 35 %.

В связи с этим представляло интерес опробовать волокна без барьерного покрытия при армировании композиции Nb–МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) путем дополнительной длительной (100 ч) высокотемпературной (1350 °C) термической обработки с целью выяснения механизмов спекания и/или старения, а также влияния неконтролируемых примесей на упрочнение композиции [31, 32].

На рис. 10 представлены полученные на растровом электронном микроскопе Hitachi SU8010 фотографии торцевых поверхностей образцов композиции Nb–МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) после горячего прессования, а также с последующей высокотемпературной обработкой при температуре 1350 °C с выдержками от 25 до 100 ч с интервалом 25 ч.

Как и следовало ожидать, химического взаимодействия в образцах на межфазных границах «матрица–волокно» визуально не обнаружено как в исходном состоянии, так и после старения.

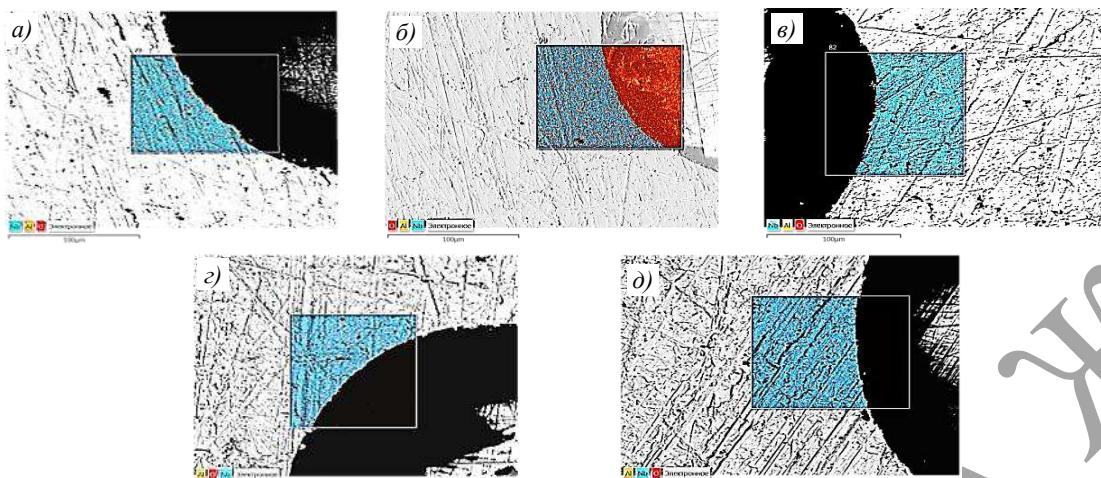


Рис. 10. Торцевые поверхности образцов из непрерывной композиции Nb–МКВ ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в исходном состоянии (а) и после термической обработки при температуре 1350 °С с выдержками от 25 до 100 ч с интервалом 25 ч (б–д)

Проведены также исследования по изучению распределения интенсивностей основных элементов (Nb, Al и O) путем сканирования межфазной границы Nb–МКВ ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) на всех образцах в областях, обозначенных квадратами (рис. 10). Результаты исследований образцов в исходном состоянии и после 100-часового старения представлены на рис. 11.

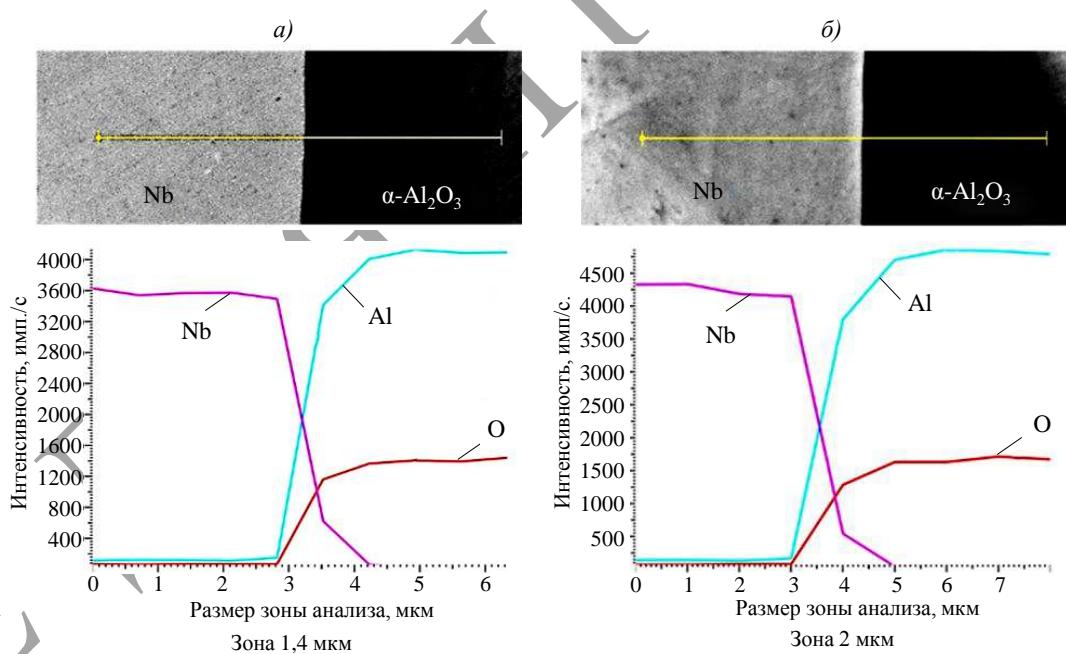


Рис. 11. Динамика изменения интенсивностей элементов при сканировании межфазной границы в образцах из непрерывной композиции в исходном состоянии после горячего прессования (а) и после термической обработки при температуре 1350 °С в течение 100 ч (б)

Видно, что после горячего прессования зона взаимодействия элементов Nb, Al и O между ниобиевой матрицей и МКВ ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) составляет 1,4 мкм, а после 100-часового старения при температуре 1350 °С она увеличилась до 2 мкм. Результаты исследований представлены на рис. 12 и в табл. 5.

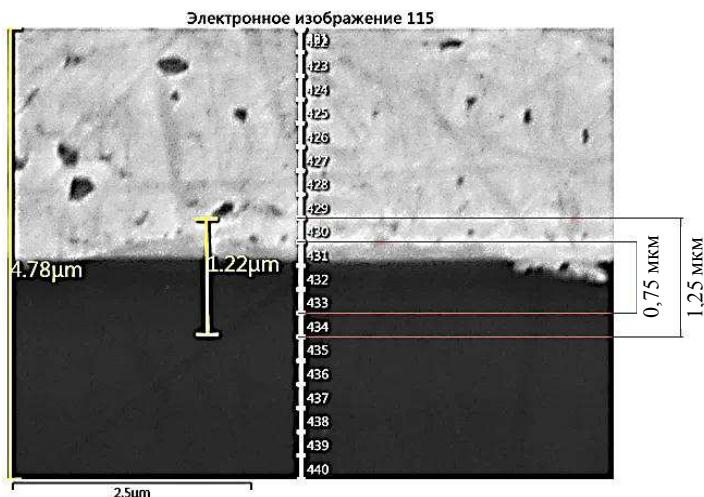


Рис. 12. Микроструктура торцевой поверхности непрерывной композиции Nb-МКВ ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) после старения при температуре 1350 °C в течение 100 ч

Таблица 5

**Результаты ЭДС-анализа содержания химических элементов на межфазной границе образца непрерывной композиции после термического старения при температуре 1350 °C в течение 100 ч**

| Условный номер спектра | Содержание элементов, % (по массе) |      |      |
|------------------------|------------------------------------|------|------|
|                        | Nb                                 | Al   | O    |
| 425                    | 71,3                               | 0    | 28,7 |
| 426                    | 100,0                              | 0    | 0    |
| 427                    | 75,9                               | 0    | 24,1 |
| 428                    | 100,0                              | 0    | 0    |
| 429                    | 100,0                              | 0    | 0    |
| 430                    | 46,7                               | 6,9  | 46,4 |
| 431                    | 14,5                               | 20,4 | 65,2 |
| 432                    | 4,7                                | 27,4 | 67,9 |
| 433                    | 1,9                                | 31,2 | 67,0 |
| 434                    | 0                                  | 35,0 | 65,0 |
| 435                    | 0                                  | 33,0 | 67,0 |
| 436                    | 0                                  | 34,8 | 65,2 |

Шаг сканирования на рис. 12 равен 0,25 мкм. Зона взаимодействия сравнительно невелика и составляет 0,75–1,22 мкм, при этом следует учитывать, что минимально локальное линейное разрешение рентгеновского зонда составляет 1 мкм в диаметре. При шаге сканирования 0,25 мкм необходимо прибавить с каждой стороны по 0,5 мкм, что достаточно близко к результатам (2,22 мкм), полученным методом построения интенсивностей элементов при сканировании межфазной границы, где ширина зоны составила 2 мкм (рис. 11), поэтому анализу подвергаются существенные площади – как по ширине, так и по глубине. Так, в спектрах 425 и 427 обнаружен кислород на более значительном расстоянии от межфазной границы, чем ожидалось. Что касается растворимости кислорода в ниобии, то ниобий начинает окисляться при температурах  $>200$  °C. В интервале температур 200–400 °C образуются низшие оксиды ниobia – оксид NbO и диоксид NbO<sub>2</sub>. При нагреве ниobia  $>400$  °C образуется высший оксид –

пентаоксид  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , который имеет три модификации (L, M и H) с ограниченными областями гомогенности [19]. Поэтому присутствие оксидов ниобия в матрице с большой вероятностью может повлиять на упрочнение матрицы – например, по дислокационному механизму, сопровождаемому эффектом Портевена–Ле Шателье [33].

На рис. 13 представлены структуры образцов композиции Nb–МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) в исходном состоянии и прошедшие термическую обработку при температуре 1350 °С. Анализ структур показывает, что зерна образца матрицы, прошедшего 100-часовую термическую обработку, приблизительно в 2–3 раза крупнее, чем зерна у исходного образца, в то же время толщина межзеренных границ уменьшается по мере продолжительности термической обработки. Многочисленные черные «точки» с большой вероятностью представляют собой поры. По-видимому, большая часть пористости закрыта, что приводит к снижению плотности образцов. Однако это не исключает их значения в образовании фаз с участием неконтролируемых примесей кислорода, углерода и др.

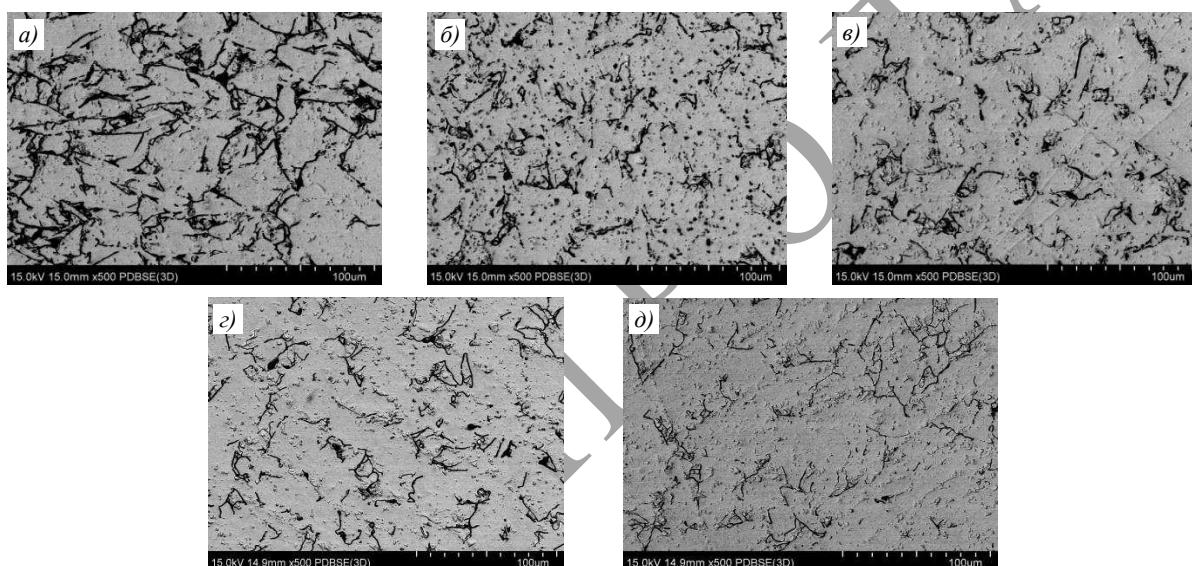


Рис. 13. Микроструктуры ( $\times 500$ ) матриц из непрерывной композиции Nb–МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) в исходном состоянии (a) и после термической обработки при температуре 1350 °С с выдержкой от 25 до 100 ч с интервалом 25 ч (б–д)

Таким образом, полученные результаты исследований не вызывают сомнений в том, что оксиды ниобия присутствуют в матрице, как минимум, после горячего прессования (1400 °С). На рис. 14 и 15 представлены качественные результаты исследований боковых поверхностей ниобиевой матрицы для определения кислорода и углерода. Причиной присутствия последнего в матрице может быть применение углеродной пресс-формы. Исследования проведены на образцах в исходном состоянии и после 100-часовой термической обработки.

Установлено, что во всех образцах – от исходного до прошедшего 100-часовую термообработку – обнаружены как кислород, так и углерод. Явное отличие наблюдается по морфологической составляющей: углерод присутствует в сфероидальной форме в диапазоне от нескольких (3–5) до сотых долей микрометра и, как правило, находится на поверхности зерен. Кислород, по-видимому, сразу же вступает во взаимодействие с ниобием и фаза морфологически не видна, однако Z-контраст кислорода наиболее ярко наблюдается по границам зерен и существенно слабее, но равномерно – по всей поверхности волокна.

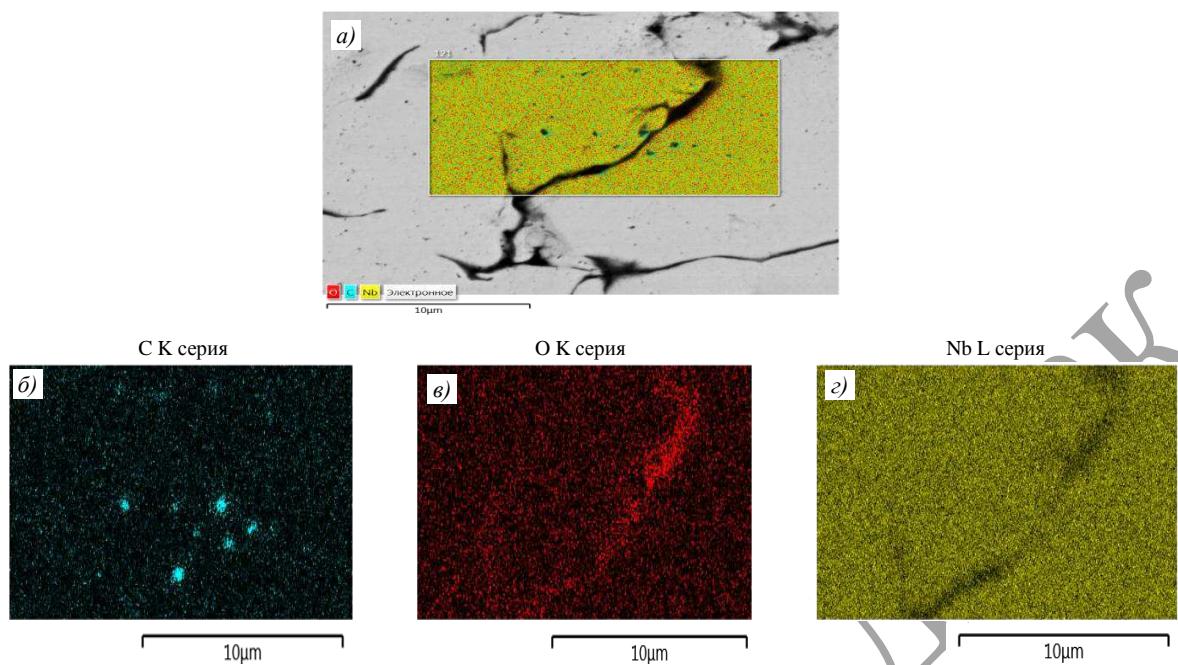


Рис. 14. Образец после горячего прессования при температуре 1400 °С в исходном состоянии: а – многослойная карта; б – в лучах С; в – в лучах О; г – в лучах Nb

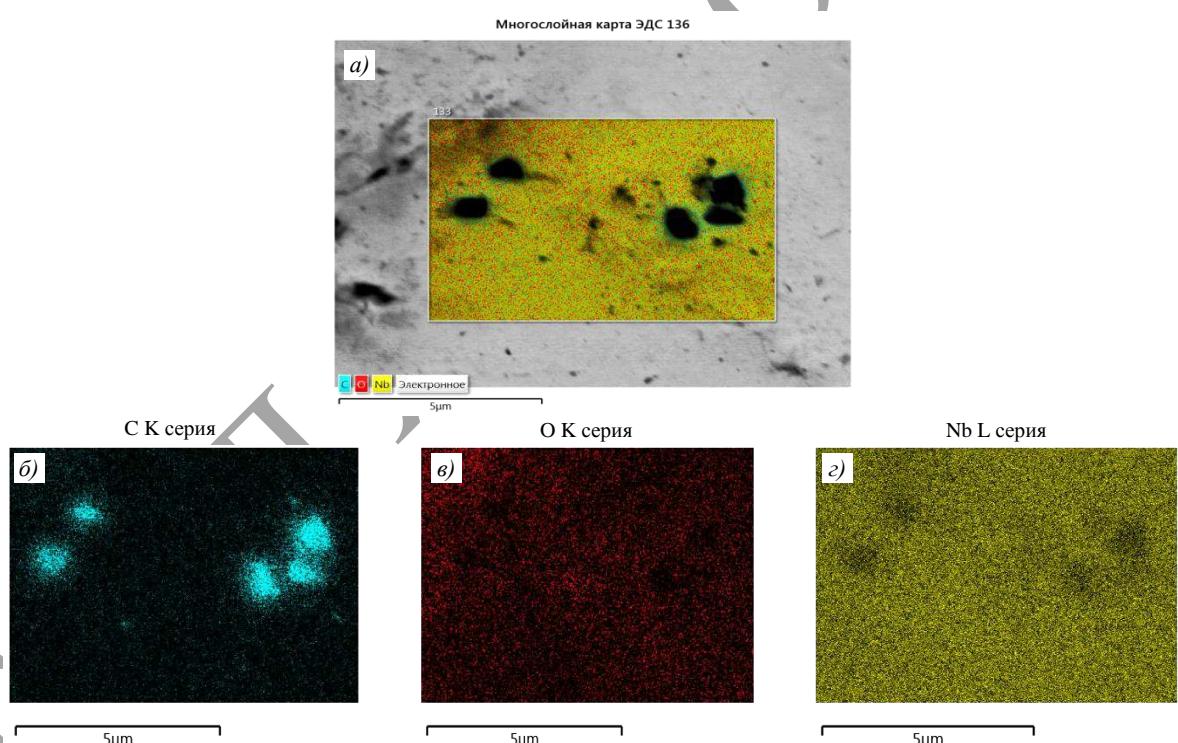


Рис. 15. Образец после горячего прессования при температуре 1400 °С с последующей 100-часовой высокотемпературной обработкой при температуре 1350 °С: а – многослойная карта; б – в лучах С; в – в лучах О; г – в лучах Nb

В табл. 6 представлены наиболее важные результаты исследований: высокотемпературной прочности (1300 °С), плотности и твердости образцов непрерывной композиции Nb–МКВ ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – исходного образца (горячее прессование при температуре 1400 °С) и образцов, прошедших термическую обработку при температуре 1350 °С с выдержкой от 25 до 100 ч с интервалом 25 ч.

Таблица 6

**Прочность при изгибе при температуре 1300 °С, твердость и плотность при температуре 20 °С образцов непрерывной композиции Nb–МКВ ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в исходном состоянии и после термической обработки при температуре 1350 °С с выдержкой от 25 до 100 ч с интервалом 25 ч**

| Свойства                     | Значения свойств     |  |      |      |      |
|------------------------------|----------------------|--|------|------|------|
|                              | в исходном состоянии | после термической обработки при температуре 1350 °С в течение, ч |      |      |      |
|                              |                      | 25   | 50   | 75   | 100  |
| $\sigma_{изг}^*$ , отн. ед.  | 1                    | 1,1  | 1,7  | 2,0  | 1,9  |
| Твердость HV 0,5             | 73                   | 65   | 286  | 233  | 472  |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup> | 5680                 | 5730   | 5780 | 6880 | 7040 |

\* За единицу принята прочность исходного образца при изгибе при температуре 1300 °С.

Видно, что прочность образцов достаточно хорошо коррелирует с их плотностью и твердостью, что предполагает либо усиление механической связи «волокно–матрица», либо образование смешанной связи, включающей как механическую связь, так и связь, обусловленную формированием диффузионного слоя на межфазной границе. Для уточнения существования первого процесса исследована зависимость твердости матрицы от продолжительности старения (табл. 6). Подтверждением наличия второго процесса по усилению механической связи служат результаты исследований межфазной границы. На рис. 11 представлены межфазные границы «матрица–волокно» непрерывной композиции после горячего прессования, т. е. материала в исходном состоянии (рис. 11, а), а также после 100-часовой термической обработки при температуре 1350 °С (рис. 11, б). Видно, что в процессе горячего прессования зона взаимодействия между ниобиевой матрицей и МКВ ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) составляет 1,4 мкм, а после 100-часовой термической обработки при температуре 1350 °С: 2 мкм, при этом скорость взаимной диффузии Nb и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приблизительно одинакова. Эти данные также подтверждены результатами, полученными по программе картирования с применением сглаживающей функции, которые представлены на рис. 12 и в табл. 5. Очевидно, что между матрицей и волокном образуется межфазная граница, состоящая из взаимно продиффундировавших элементов (Nb, O и Al).

В работе [17] показано, что химическая связь, возникающая на границе «матрица–волокно», приводит к коррозии волокон и, как следствие, к потере их прочности. В данном случае химического взаимодействия на границе не обнаружено – связь на межфазной границе Nb–МКВ ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) механическая.

В заключение следует обратить внимание на вероятность существования двух независимых или слабо зависимых друг от друга процессов – спекания и старения. Первый процесс относится непосредственно к зернам матрицы, которые спекаются между собой во время высокотемпературной термообработки (при 1350 °С). При этом межзеренные границы утончаются с одновременным увеличением самих зерен, что хорошо видно на рис. 13. При старении внутри зерен образуются новые зоны, которые возникают в процессе высокотемпературных механических испытаний при температуре 1300 °С, т. е. наблюдается эффект Портевена–Ле Шателье – в результате образуются зоны с участками новой фазы, которые и упрочняют сами зерна.

*Микроползучесть и эффект Портевена–Ле Шателье.* Помимо переползания дислокаций высокотемпературная ползучесть твердых растворов при небольших напряжениях может вызываться другим механизмом, связанным с вязким скольжением дислокации совместно с «атмосферой» растворенных атомов, которую она увлекает вслед за собой [33].

На рис. 16 представлены диаграммы высокотемпературных испытаний ( $1300^{\circ}\text{C}$ ) при трехточечном изгибе образцов непрерывной композиции Nb–МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) с различной продолжительностью предшествующего старения (от 25 до 100 ч) при температуре  $1350^{\circ}\text{C}$ . Видно, что в первом приближении формы кривых после 25 и 50 ч термической обработки отличаются от кривых после 75 и 100 ч термической обработки, на которых уже на первом этапе (ось абсцисс – от начальной точки до 0,2 мм) на этом участке графики деформации образцов после 75 и 100 ч термической обработки прямолинейные, что указывает на наличие упругой деформации, в отличие от кривых для образцов после 25 и 50 ч термической обработки, у которых наблюдается и упругая, и пластическая составляющая. При продолжении испытаний с той же скоростью деформации, нагрузка для всех образцов, кроме образца после 25 ч термической обработки, увеличилась приблизительно до 50 Н с последующим небольшим снижением. Следует отметить, что на всех графиках после достижения удлинения  $\sim 0,2$  мм происходит периодическое увеличение значений нагрузки с последующим их снижением, связанным, по-видимому, с эффектом Портевена–Ле Шателье.

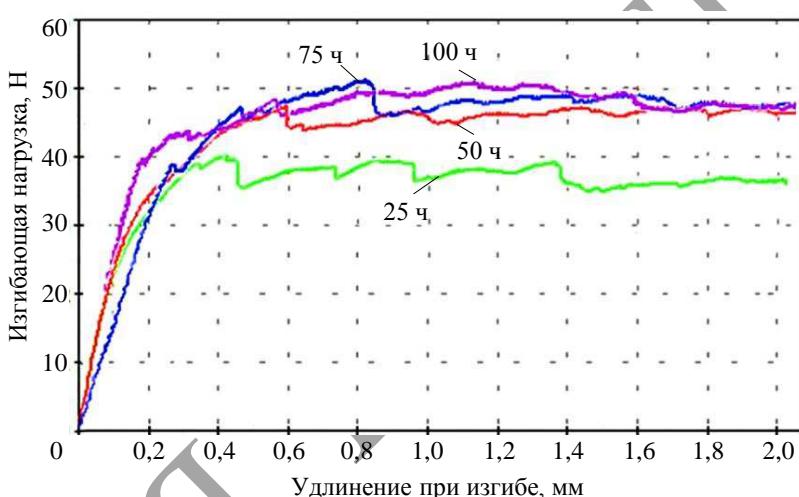


Рис. 16. Диаграммы высокотемпературных испытаний ( $1300^{\circ}\text{C}$ ) при трехточечном изгибе образцов непрерывной композиции Nb–МКВ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) с различной продолжительностью предшествующего старения (от 25 до 100 ч)

Никель до настоящего времени остается основой для большинства матриц КМ, разработанных для деталей газовых турбин. Легирующие добавки в высокотемпературных сплавах могут вызывать интенсивное взаимодействие на поверхности раздела «волокно–матрица», они также повышают прочность матрицы, что затрудняет изготовление материалов с помощью диффузационной сварки. Следует отметить, что поскольку в КМ основную приложенную нагрузку воспринимают упрочняющие волокна, задача упрочнения матрицы стоит не особенно остро. Следовательно, свойства матрицы КМ должны быть оптимизированы так, чтобы она обеспечивала защиту упрочнителя, обладала пластичностью и вязкостью, сопротивлялась окислению; вклад же ее в прочность системы может быть незначительным [17].

#### Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы, технологии, покрытия. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
2. Каблов Е.Н., Демонис И.М. Перспективные технологические процессы литья лопаток ГТД // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: ВИАМ, 2002. С. 58–70.

3. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 36–52.
4. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si-композиты // Материаловедение. 2010. № 9. С. 29–38.
5. 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.
6. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Карпов М.И. и др. Высокотемпературные композиты на основе системы Nb–Si, армированные силицидами ниобия // Материаловедение. 2017. № 2. С. 24–32.
7. Ефимочкин И.Ю., Щетанов Б.В., Паэгле С.В., Дворецков Р.М. Исследование особенностей механического легирования при синтезе *in-situ* композитов на основе тугоплавких металлов // Труды ВИАМ. 2018. № 4 (64). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-38-50.
8. Ефимочкин И.Ю., Кузьмина Н.А., Гращенков Д.В., Светлов И.Л., Бобровский А.П. Синтез силицида ниобия методом гибридного электроискрового плазменного спекания порошков // Труды ВИАМ. 2018. № 11 (71). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-54-63.
9. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Паэгле С.В., Каравецов Ф.Н. Исследование высокотемпературной прочности *in-situ*-композитов на основе Nb, армированных монокристаллическими волокнами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 3 (42). С. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-53-59.
10. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А. Получение, структура и прочность волокон Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Тр. Междунар. конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)» (Москва, 27–30 авг. 2003 г.). М., 2003. С. 258–260.
11. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2013. № 2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.03.2021).
12. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В. Методы получения монокристаллических волокон оксида алюминия для композиционных материалов // Материалы Двадцать девятой ежегодной международной конференции и семинара «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 1–5 июня 2009 г.). Ялта, 2009. С. 150–155.
13. Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Щеглова Т.М. Монокристаллические волокна оксида алюминия для высокотемпературных (до 1400 °C) композиционных материалов // Технология машиностроения. 2014. № 10 (148). С. 5–9.
14. Щетанов Б.В., Стрюков Д.О., Колышев С.Г., Мурашева В.В. Монокристаллические волокна оксида алюминия: получение, структура, свойства // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 4. С. 14–18.
15. Мармер Э.Н., Гурвич О.С., Мальцева Л.Ф. Высокотемпературные материалы. М.: Металлургия, 1967. 214 с.
16. Карпов М.И., Внуков В.И., Коржов В.П. и др. Структура и механические свойства жаропрочного сплава системы Nb–Si эвтектического состава, полученного методами направленной кристаллизации // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 12. С. 2–8.
17. Композиционные материалы / под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. М.: Машиностроение, 1978. Т. 4: Композиционные материалы с металлической матрицей / под ред. К.Г. Крейдера. 503 с.
18. Грибков В.Н., Портной К.И., Силаев В.А., Щетанов Б.В., Исаикин А.С. Методы получения нитевидных кристаллов тугоплавких соединений // Тр. науч.-техн. конф. «Композиционные металлические материалы» (Москва, 1–6 июня 1971 г.). М.: ОНТИ, 1972. С. 159–176.
19. Захарова Г.В., Попов И.А., Жорова Л.П., Федин Б.В. Ниобий и его сплавы. М.: Металлургиздат, 1961. 368 с.

20. Menon E.S.K., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M. Oxidation of complex niobium based alloys // Proceedings of the International Symposium Niobium (Orlando, Florida, Dec. 2–5, 2001). Bridgeville, 2002. P. 121–145.
21. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 8. С. 60–70.
22. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 5. С. 13–26.
23. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 6. С. 10–22.
24. Басаргин О.В., Щеглова Т.М., Никитина В.Ю., Свистунов В.И. Способ определения прочности при растяжении монокристаллических волокон  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 1400 °C // Труды ВИАМ. 2014. № 4. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-3-3.
25. Басаргин О.В., Колышев С.Г., Щетанов Б.В., Щеглова Т.М. Особенности высокотемпературных испытаний при изгибе образцов из композиционного материала с матрицей на основе Nb // Труды ВИАМ. 2015. № 5. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-11-11.
26. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Купцов Р.С., Свистунов В.И. Исследование композиционного материала на основе Nb, армированного монокристаллическими волокнами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с барьерным покрытием TiN // Технология машиностроения. 2015. № 9 (159). С. 5–9.
27. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Паэгле С.В. Исследование взаимодействия на межфазных границах в композиционном материале с Nb матрицей, армированной монокристаллическими волокнами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  // Труды ВИАМ. 2016. № 4 (40). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-6-6.
28. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Купцов Р.С., Дворецков Р.М. Исследование межфазных границ в КМ с Nb матрицей, армированной монокристаллическими волокнами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с W защитным покрытием // Технология машиностроения. 2017. № 4. С. 5–10.
29. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969. 380 с.
30. Bowman R.R., Misra A.K., Arnold S.M. Processing and Mechanical Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Fiber-Reinforced NiAl Composites // Metallurgical and Materials Transactions. 1995. Vol. 26. No. 3. P. 615–628. DOI: 10.1007/BF02663910.
31. Блантер М.Е., Иванов И.И., Блантер М.С. Закрепление дислокаций и упрочнение металлов Va группой кислородом и азотом // Известия АН СССР. Сер.: Металлы. 1980. № 3. С. 201–206.
32. Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Паэгле С.В., Дворецков Р.М. Исследование высокотемпературного композиционного материала на основе Nb, механически легированного Si // Перспективные материалы. 2019. № 2. С. 5–13. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-2-5-13.
33. Физическое материаловедение / под ред. Р. Кана. М.: Мир, 1968. Т. 3: Дефекты кристаллического строения. Механические свойства металлов и сплавов / под ред. В.М. Розенберга. 484 с.

УДК 66.017

A.V. Соколов<sup>1</sup>, Г.И. Дейнега<sup>1</sup>, Н.А. Кузьмина<sup>1</sup>, И.Г. Кузьмина<sup>1</sup>

**СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ  
ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ,  
ДОПИРОВАННОГО АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛЬЮ**

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-78-85

*Керамические материалы на основе диоксида циркония ( $ZrO_2$ ) – это высокотехнологичное сырье для изделий конструкционного назначения, применяемых в разных областях техники. Благодаря своим уникальным прочностным характеристикам, химической стойкости и огнеупорности  $ZrO_2$  нашел широкое применение в различных отраслях промышленности. Однако недостатком циркониевой керамики является низкое сопротивление термическому удару, что ограничивает его применение в изделиях, работающих в условиях частой смены температур. Рассмотрена возможность увеличения стойкости к термическому удару керамики на основе диоксида циркония при введении добавки алюромагнезиальной шпинели ( $MgAl_2O_4$ ).*

**Ключевые слова:** диоксид циркония, алюромагнезиальная шпинель, композит, термостойкая керамика, прочная керамика, трансформационное упрочнение, полиморфизм.

A.V. Sokolov<sup>1</sup>, G.I. Deynega<sup>1</sup>, N.A. Kuzmina<sup>1</sup>, I.G. Kuzmina<sup>1</sup>

**STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES  
OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON PARTIALLY STABILIZED  
ZIRCONIUM DIOXIDE DOPED WITH MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL**

Ceramic materials based on zirconia ( $ZrO_2$ ) are high-tech raw materials for structural products used in various fields of technology.  $ZrO_2$  has a wide range of application due to its unique strength characteristics, chemical resistance and fire resistance. However, the disadvantage of zirconium ceramics is low resistance to thermal shock, which limits its use in products functioning in conditions of frequent temperature changes. In this paper, we consider the possibility of increasing the resistance to thermal shock of ceramics based on zirconium dioxide, due to the introduction of an aluminum-magnesium spinel additive ( $MgAl_2O_4$ ).

**Keywords:** zirconia, magnesium aluminate spinel, composite, heat-resistant ceramics, toughness ceramic, transformational hardening, polymorphism.

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

**Введение**

Высокий спрос на конструкционные и жаростойкие материалы преобладает в области авиа-, ракето- и двигателестроения, где ключевым фактором является способность материалов работать при высоких температурах в условиях агрессивной среды под действием механических напряжений [1, 2]. Создание новой перспективной авиационной техники, а также наземных энергетических газотурбинных установок нового поколения с повышенной надежностью, эффективностью и ресурсом эксплуатации,

обеспечивающих снижение выброса вредных веществ, требует повышения температуры газа перед турбиной [3] и, следовательно, разработки облегченных материалов с высокими показателями прочности, жесткости и коррозионной стойкости. Керамические материалы обладают уникальным комплексом свойств по сравнению с металлическими материалами: способностью сохранять свойства в окислительной среде при температурах  $>1200^{\circ}\text{C}$ , высокой износостойкостью, малой плотностью, низким показателем температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и высокой коррозионной стойкостью. Эти преимущества делают их безальтернативными для применения в теплонагруженных узлах и деталях перспективных изделий, эксплуатирующихся в окислительной среде при высоких температурах [4].

Отдельно можно выделить керамические материалы на основе диоксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ). Данные материалы нашли широкое применение во многих областях промышленности благодаря высоким значениям основных свойств. Ввиду высоких показателей механических свойств диоксидциркониевые материалы используются для изготовления износостойких, режущих изделий и материалов конструкционного назначения [5]. Благодаря высоким термическим свойствам циркониевая керамика применяется для изготовления жаростойких материалов, радиаторов, газовых сенсоров и термобарьерных покрытий. Диоксид циркония также обладает высокой химической стойкостью, что позволяет использовать изделия из него в качестве биологических имплантов, а сочетание химической инертности и высоких показателей термических свойств позволило применять диоксидциркониевую керамику как огнеупорный материал.

Керамические материалы на основе диоксида циркония находят широкое применение в огнеупорной промышленности, а именно – для изготовления огнеупорных кирпичей и элементов свода печей, труб из пористой керамики, блоков газовых горелок, огнеупорных тиглей, а также стаканов дозаторов и плит шиберных затворов для непрерывной разливки стали. Применение диоксида циркония в качестве материала для изготовления вышеуказанных изделий выгодно еще и потому, что, помимо высоких показателей огнеупорности и химической стойкости, эти материалы обладают повышенными теплоизоляционными свойствами. Это позволяет сэкономить большое количество электроэнергии, а также снизить производственные издержки [6].

В настоящее время керамика из диоксида циркония применяется в качестве теплозащитных покрытий для лопаток ГТД благодаря низким значениям теплопроводности и ТКЛР, схожим со свойствами никелевых сплавов [7].

Диоксид циркония, как материал конструкционного назначения, получил широкое применение в первую очередь благодаря высоким прочностным характеристикам, которыми он обязан присущему ему структурному полиморфизму [8].

В зависимости от температуры, давления, напряженного состояния и других термодинамических условий диоксид циркония может иметь одну из трех кристаллических решеток – моноклинную (m), тетрагональную (t) или кубическую (c). Моноклинная фаза  $m\text{-ZrO}_2$  является термодинамически устойчивой и существует при комнатной температуре. Тетрагональная фаза  $t\text{-ZrO}_2$  метастабильна и существует при температуре от 1000 до  $2285^{\circ}\text{C}$ . Тетрагональная фаза диоксида циркония способна переходить в моноклинную под действием механических напряжений или при уменьшении температуры. Переход (m)  $\rightleftharpoons$  (t) сопровождается изменением объема величиной 7,7–9 %. Для перехода диоксида циркония в кубическую фазу требуется температура  $>2285^{\circ}\text{C}$ . В кубической модификации диоксид циркония существует до температуры плавления  $2715^{\circ}\text{C}$ . Переход (t)  $\rightleftharpoons$  (c) происходит без значительного объемного изменения структуры.

Для управления фазовым составом керамических материалов на основе диоксида циркония существует несколько способов, главный из которых заключается в легировании  $ZrO_2$  оксидами гетеровалентных металлов с последующей термообработкой.

Установлено, что диоксид циркония способен образовывать твердые растворы типа замещения со многими двух-, трех- и четырехвалентными оксидами, такими как  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $CdO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ , а также с оксидами некоторых редкоземельных элементов:  $Er_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ThO_2$  [6, 9]. Важным свойством легирования  $ZrO_2$  оксидом-стабилизатором является увеличение петли гистерезиса перехода ( $t \rightleftharpoons m$ ) и смещение фазовых равновесий, благодаря чему образующиеся твердые растворы способны существовать при комнатной температуре, практически не подвергаясь превращениям и распаду. В настоящее время механизмы стабилизации керамики на основе диоксида циркония достаточно хорошо изучены, установлены оптимальные условия стабилизации фазы  $t\text{-}ZrO_2$ , способной существовать при комнатной температуре [10]. Достижению устойчивости флюоритовой структуры при комнатной температуре соответствует сочетание трехвалентности вводимого катиона и достаточной близости его радиуса с радиусом  $Zr^{4+}$  (0,082 нм). Наиболее распространен способ стабилизации  $ZrO_2$  оксидом иттрия –  $Y^{3+}$  (0,096 нм) [11, 12].

Получение высокопрочной циркониевой керамики возможно благодаря наличию трансформационного упрочнения за счет контролируемого фазового перехода ( $t \rightarrow m$ ) и его мартенситного характера [13]. Механизм трансформационного упрочнения позволяет получать керамические материалы на основе  $t\text{-}ZrO_2$  с вязкостью разрушения до 17 МПа $\sqrt{m}$ , пределом прочности при изгибе 1000–1500 МПа и твердостью по Виккерсу 12–14 ГПа [5].

Однако проблемой керамики на основе диоксида циркония является низкая термостойкость. Добавление стабилизирующих оксидов в повышенных концентрациях не приводит к увеличению термостойкости, а только снижает температуру начала деформации на 100–200 °C. Увеличение стойкости к термоциклированию керамики на основе диоксида циркония является актуальной задачей [14].

Один из способов увеличения термостойкости керамических материалов на основе диоксида циркония – введение второй фазы, имеющей более высокую устойчивость к термическому удару. Однако в большинстве композиционных материалов между наполнителем и матрицей существует различие в величине ТКЛР. При термическом ударе с резким понижением температуры разница в значениях ТКЛР может привести к негативным последствиям, поскольку внутри структуры материала возникают напряжения, что может вызвать в структуре зарождение и дальнейший рост микротрещин. Такие напряжения представляют особенную опасность для керамических композиционных материалов ввиду того, что керамическая матрица не обладает достаточной пластичностью, необходимой для релаксации возникающих напряжений. Кроме того, когда наполнитель композиционного материала имеет более высокие значения ТКЛР, чем у матрицы, это может привести к растрескиванию материалов уже на стадии спекания. В случае, когда присутствует неравномерность распределения наполнителя в матрице композита, напряжения могут носить локальный характер и, соответственно, увеличивается вероятность зарождения микротрещин на границах вторичной фазы.

Термонапряжения, вызванные разницей в значениях ТКЛР матрицы композита и наполнителя, могут иметь и положительное значение прочностных характеристик композиционного материала. Правильный выбор материалов в качестве матрицы и наполнителя композита, дисперсность частиц и добавок (в том числе добавок, образующих стекловидную фазу), а также равномерность распределения их и наполнителя в матрице

позволяют не только сохранить возникающие термические напряжения на низком уровне, но и достичь увеличения прочности за счет равномерной микротрещиноватой структуры. При этом происходит снижение коэффициента интенсивности напряжений за счет уменьшения упругости материала в окрестности вершины трещины.

Однако керамические материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония могут сдерживать развитие трещины за счет своего полиморфного перехода ( $t \rightleftharpoons m$ ), что также положительно влияет на прочность.

Алюромагнезиальная шпинель ( $MgAl_2O_4$ ) применяется в качестве высокоогнеупорного материала благодаря высокой температуре плавления ( $2135^{\circ}C$ ) [15]. До температуры плавления алюромагнезиальная шпинель устойчива, не разлагается на оксиды и не вступает в реакцию с концентрированными минеральными кислотами.

Получение изделий на основе шпинели  $MgAl_2O_4$  проводят по двухстадийной технологии. Данный способ связан с объемными изменениями на величину 22–24 %, вызванными уменьшением плотности шпинели ( $3,58 \text{ г}/\text{см}^3$ ) по сравнению с глиноземом ( $3,99 \text{ г}/\text{см}^3$ ) [16]. Максимальное расширение совпадает со стадией завершения шпинелеобразования и происходит при температурах  $1200$ – $1300^{\circ}C$ . Плотноспекшаяся алюромагнезиальная шпинель имеет более низкий ТКЛР по сравнению с диоксидом циркония ( $\alpha_{ZrO_2} = 10,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ;  $\alpha_{MgAl_2O_4} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ) [5] и обладает более высокой термостойкостью. Благодаря своим высоким показателям термических свойств алюромагнезиальная шпинель применяется для изготовления деталей футеровки зон обжига вращающихся печей, стекольных печных регенераторов, сливных отверстий конверторов, а также датчиков измерения высоких температур в авиационных газотурбинных двигателях (ГТД) и защитных чехлов термопар для плавки многих металлов, в том числе сплавов для лопаток ГТД.

Таким образом, введение в состав циркониевой керамики алюромагнезиальной шпинели позволит получить композиционный материал, обладающий высокими показателями физико-механических свойств и повышенной устойчивостью к термоциклированию.

Цель данного исследования – изучение влияния концентрации добавки шпинели  $MgAl_2O_4$  на структурно-механические свойства оксидной керамики на основе фазы  $t\text{-}ZrO_2$ .

### Материалы и методы

Получение тетрагонального диоксида циркония осуществляли методом гетерофазного осаждения с последующим смешением с солью стабилизатора и термической обработкой. Гетерофазное осаждение прекурсора проводили из водного раствора оксихлорида циркония в водный раствор аммиака. Для стабилизации тетрагональной фазы вводили добавку оксида иттрия ( $Y_2O_3$ ) в количестве 3 % (мольн.). Смешивание и измельчение прекурсора и стабилизирующей добавки выполняли в планетарной мельнице в спиртовой среде. Синтез  $t\text{-}ZrO_2$  проводили методом термолиза при температуре  $1100^{\circ}C$ .

Качественный и количественный структурный анализ полученных материалов осуществляли методом порошковой рентгенографии на установке ДРОН-4 в  $Cu K\alpha$ -излучении. Съемку дифракционного спектра проводили в непрерывном режиме с шагом  $0,02$  градуса. Угловой диапазон съемки составлял  $2\theta = 10$ – $90$  градусов. Съемку проводили в непрерывном режиме.

### Результаты и обсуждение

Фазовые и морфологические характеристики полученного порошка диоксида циркония приведены на рис. 1 и 2.

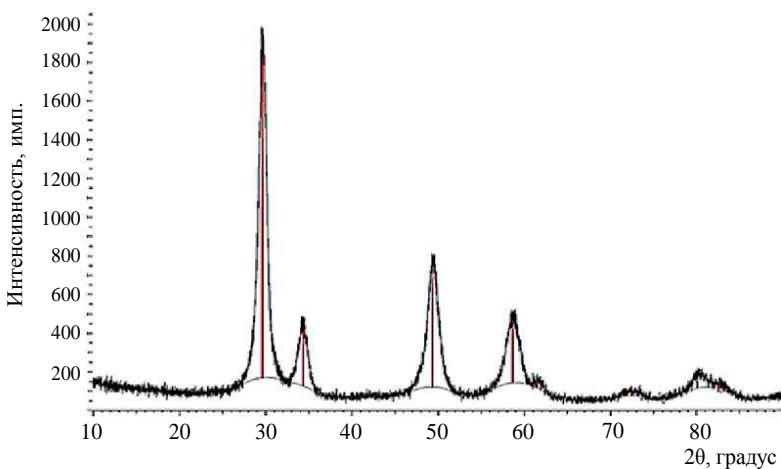


Рис. 1. Дифрактограмма порошка диоксида циркония (данные рентгенофазового анализа), частично стабилизированного добавкой оксида иттрия —  $\text{ZrO}_2$ —3 % (мольн.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$

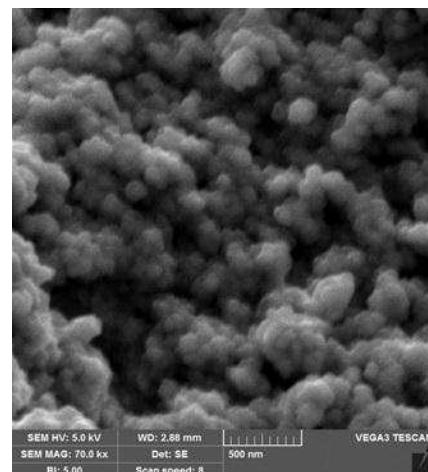


Рис. 2. СЭМ-изображение порошка диоксида циркония с добавкой оксида иттрия

Рентгенофазовый анализ порошка диоксида циркония с добавкой оксида иттрия показал, что основной кристаллической фазой является тетрагональный твердый раствор оксида иттрия в диоксиде циркония.

Полученный порошок диоксида циркония с добавкой оксида иттрия состоит из частиц шарообразной формы.

Алюромагнезиальную шпинель стехиометрического состава 71,7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 28,3 %  $\text{MgO}$  синтезировали при температуре 1100 °C из  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{MgCO}_3$  с учетом потерь при про-каливании.

Фазовые и морфологические характеристики полученного порошка алюромагнезиальной шпинели приведены на рис. 3 и 4.

Рентгенофазовый анализ керамического порошка алюромагнезиальной шпинели показал, что после высокотемпературного синтеза образовалась фаза  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  в количестве 100 %.

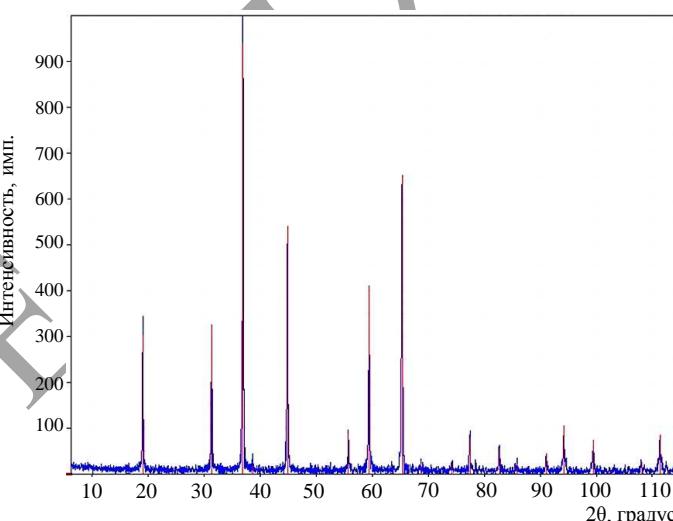


Рис. 3. Дифрактограмма порошка алюромагнезиальной шпинели (данные рентгенофазового анализа)

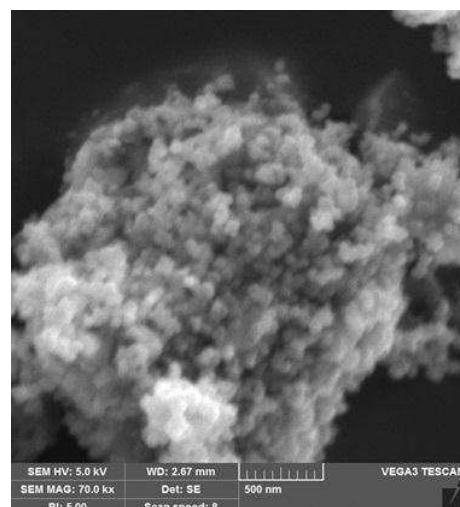


Рис. 4. СЭМ-изображение порошка алюромагнезиальной шпинели

Порошок алюмомагнезиальной шпинели состоит из частиц с формой, близкой к сферической, границы частиц – сглаженные, что делает их похожими на правильные шары.

Приготовлено три состава композиционного материала на основе матрицы  $t\text{-ZrO}_2$  с различным количеством добавки шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , равным 10, 20 и 30 % (по массе).

Образцы формовали в виде балочек размером  $40\times6\times6$  мм методом холодного одноосного прессования на гидравлическом прессе. Усилие при прессовании составляло 100 МПа. Высокотемпературный обжиг проводили в воздушной среде в температурном интервале 1400–1600 °C с шагом 100 °C. На образцах, прошедших высокотемпературный обжиг, определяли прочность методом трехточечного изгиба и открытую пористость методом гидростатического взвешивания. Результаты проведенных испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Температурная зависимость средней прочности и открытой пористости**

| Температура испытания, °C | Значения свойств для композиций состава, % (по массе) |                  |  |                  |  |                  |
|---------------------------|---|------------------|--|------------------|--|------------------|
|                           | $90\text{ZrO}_2 + 10\text{MgAl}_2\text{O}_4$          |                  | $80\text{ZrO}_2 + 20\text{MgAl}_2\text{O}_4$ |                  | $70\text{ZrO}_2 + 30\text{MgAl}_2\text{O}_4$ |                  |
|                           | $\sigma_{изг}, \text{МПа}$                            | $\Pi_{откр}, \%$ | $\sigma_{изг}, \text{МПа}$                   | $\Pi_{откр}, \%$ | $\sigma_{изг}, \text{МПа}$                   | $\Pi_{откр}, \%$ |
| 1400                      | $515\pm43$  | 3,2              | $400\pm43$                                   | 2,8              | $240\pm38$                                   | 0,1              |
| 1500                      | $565\pm83$  | 0,1              | $440\pm86$                                   | 0,7              | $410\pm80$                                   | 0,4              |
| 1600                      | $455\pm59$  | 0,1              | $430\pm91$                                   | 0,8              | $215\pm22$                                   | 0,78             |

С увеличением температуры обжига до 1500 °C у всех составов композиционного материала наблюдается увеличение прочности. Это объясняется взаимным содержанием роста кристаллов фазы  $t\text{-ZrO}_2$  и шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , что приводит к равномерному росту зерен обеих фаз. С увеличением концентрации наполнителя в виде шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  в композиционном материале происходит снижение механической прочности по причине аномального роста кристаллов фазы  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , а также уменьшения доли более высокопрочного компонента – фазы  $t\text{-ZrO}_2$  (рис. 5).

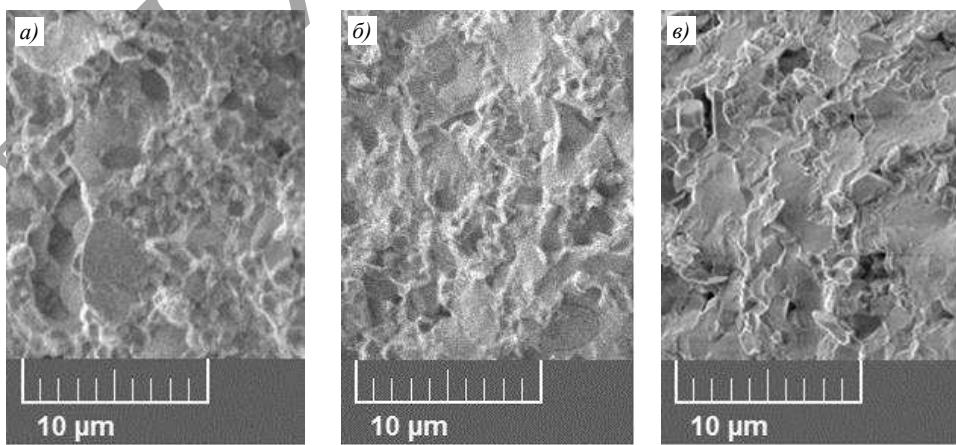


Рис. 5. Микроструктура образцов составов с наполнением шпинелью  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  с содержанием 10 (а), 20 (б) и 30 % (по массе) (в) после обжига при температуре 1500 °C

Испытание на термическую стойкость проводили методом термоциклирования. Образцы нагревали в электропечи до температуры 1300 °C с последующим охлаждением естественным образом на воздухе. Термостойкость образцов оценивали по потере

прочности материала после трех теплосмен. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Результаты испытаний на термостойкость                             |                           |                                   |                 |                     |
|--|---------------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------|
| Содержание шпинели MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , % (по массе) | Температура испытания, °C | Средняя прочность при изгибе, МПа |                 | Потеря прочности, % |
|  |                           | до теплосмен                      | после теплосмен |                     |
| 10   | 1400                      | 515                               | 495             | 4,3                 |
|  | 1500                      | 565                               | 545             | 3,7                 |
|  | 1600                      | 455                               | 415             | 8,7                 |
| 20   | 1400                      | 400                               | 385             | 3,5                 |
|  | 1500                      | 440                               | 420             | 4,3                 |
|  | 1600                      | 430                               | 410             | 5,4                 |
| 30   | 1400                      | 240                               | 230             | 4,8                 |
|  | 1500                      | 410                               | 395             | 4,1                 |
|  | 1600                      | 215                               | 205             | 5,2                 |

### Заключения

В проведенном исследовании после высокотемпературной обработки при 1500 °C получен композиционный материал на основе фазы t-ZrO<sub>2</sub> с добавкой алюмо-магнезиальной шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в количестве 10 % (по массе), который обладает средней прочностью при изгибе 550 МПа, малой открытой пористостью, плотностью 5,20 г/см<sup>3</sup>, а также устойчивостью к термическому удару. Результаты исследования показали, что полученный керамический материал может быть использован для производства изделий конструкционного назначения, применяемых в ответственных узлах и агрегатах.

### Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С., Сидоров В.В. Приоритетные направления развития технологий производства жаропрочных материалов для авиационного двигателестроения // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. № 3. С. 47–54.
3. Кащин Д.С., Стехов П.А. Защитные покрытия для жаропрочных сплавов на основе ниobia // Труды ВИАМ. 2015. № 6. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2020). DOI: 10.18577/2307-60446-2015-0-6-1-1.
4. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 7–11.
5. Гузман И.Я. Химическая технология керамики. М.: Стройматериалы, 2003. 496 с.
6. Оковитый В.В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении тепло-защитных покрытий // Наука и техника. 2015. № 5. С. 26–32.
7. Кульметьева В.Б., Сибирякова Е.А. Влияние концентратов редкоземельных элементов на стабилизацию высокотемпературных фаз и свойства керамики на основе ZrO<sub>2</sub>–7 мас. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Актуальные проблемы порошкового материаловедения: материалы Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 85-летию со дня рождения акад. В.Н. Анциферова / под ред. А.А. Ташкинова. М.: Пермск. нац. иссл. политех. ун-т, 2018. С. 298–302.

8. Милявский В.В., Акопов Ф.А., Лукин Е.С. и др. Полиморфные переходы частично стабилизированного  $ZrO_2$  на поверхностях разрушения образцов трансформационно-упрочненной керамики в результате различных силовых и термических воздействий // Новые огнеупоры. 2014. № 7. С. 44–48.
9. Жигачев А.О., Лыков Н.В., Жигачева Д.В. Стабилизация кубической фазы  $Sc_2O_3-ZrO_2$  легированием оксидами иттрия и иттербия // Пятый междисциплинарный форум с междунар. участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 30 окт. – 1 нояб. 2019 г.): сб. материалов. М.: НПП «ИСИС», 2019. Т. II. С. 140–142.
10. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В. и др. Керамические материалы на основе диоксида циркония / под общ. ред. Ю.И. Головина. М.: Техносфера, 2018. 358 с.
11. Кашин Д.С., Стехов П.А. Современные теплозащитные покрытия, полученные методом электронно-лучевого напыления (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 2 (62). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-10-10.
12. Медведев П.Н., Мубояджян С.А. Рентгеноструктурные исследования электронно-лучевого керамического слоя теплозащитного покрытия на основе  $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$  // Труды ВИАМ. 2017. № 1 (49). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-3-3.
13. Милявский В.В., Акопов Ф.А., Вальяно Г.Е. и др. Разрушение керамики на основе  $ZrO_2$  при механическом воздействии // Физика и техника высоких давлений. 2013. № 2. С. 68–77.
14. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
15. Владимиров В.С., Лукин Е.С., Попова Н.А. и др. Новые виды легких огнеупоров и теплоизоляционных материалов для экстремально высоких температур длительного применения // Стекло и керамика. 2011. № 4. С. 14–21.
16. Бакунов В.С., Балкевич В.Л., Власов А.С. и др. Керамика из высокоогнеупорных окислов. М.: Металлургия, 1977. 304 с.

УДК 621.318.2

Д.В. Королев<sup>1</sup>, Ю.В. Столянков<sup>1</sup>, В.П. Пискорский<sup>1</sup>, Р.А. Валеев<sup>1</sup>,  
М.В. Бахметьев<sup>2</sup>, Е.В. Дворецкая<sup>2</sup>, О.В. Коплак<sup>2</sup>, Р.Б. Моргунов<sup>2</sup>

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ПОЛОСОВЫЕ ДОМЕНЫ В МИКРОПОЛОСКАХ PrDyFeCoB

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-86-93

Исследованы магнитные свойства микрополосок PrDyFeCoB, полученных методом спиннингования. Установлены фазы 2-14-1, 1-4-1, 1-2 и  $\alpha$ -FeCo, присутствующие в образцах. Разложение петли гистерезиса на две составляющие показывает, что коэрцитивная сила фазы  $\alpha$ -FeCo (500–700 Э) определяет ширину петли гистерезиса вблизи нулевого поля, в то же время коэрцитивная сила фазы 2-14-1 (10 кЭ) отвечает боковым петлям гистерезиса. Намагниченность насыщения повышается на 25 % при увеличении скорости вращения диска в 3 раза и соответствующем росте скорости охлаждения. Это связано с ростом доли магнитомягкой фазы  $\alpha$ -FeCo и увеличением доли аморфной фазы при уменьшении доли основной магнитной фазы 2-14-1. Полосовые домены и их эволюция при намагничивании выявлены с помощью магнитооптической микроскопии Керра.

**Ключевые слова:** микрополоски, магнитная доменная структура, полосовые домены, редкоземельные микромагниты, тонкие пленки, магнитный гистерезис.

D.V. Korolev<sup>1</sup>, Yu.V. Stolyankov<sup>1</sup>, V.P. Piskorsky<sup>1</sup>, R.A. Valeev<sup>1</sup>,  
M.V. Bahmetiev<sup>2</sup>, E.V. Dvorezkaya<sup>2</sup>, O.V. Koplak<sup>2</sup>, R.B. Morgunov<sup>2</sup>

## MAGNETIC PROPERTIES AND MAGNETIC STRIP DOMAINS IN MICRO STRIPES PrDyFeCoB

The article provides the analysis of PrDyFeCoB magnetic microstripes prepared by extracting material from a melt on a rotating cooling disk. The phases 2-14-1, 1-4-1 and 1-2,  $\alpha$ -FeCo were verified in the samples. The division of a hysteresis loop into two strands shows that the coercive field of the  $\alpha$ -FeCo phase (500–700 Oe) determines the width of the hysteresis loop near the zero field, while the coercive field of the 2-14-1 phase (10 kOe) corresponds to lateral hysteresis loops. The saturation magnetization increases by 25% with an increase in the disk rotation speed by 3 times together with correspondent acceleration of the cooling rate. This is due to the increase in the proportion of the soft magnetic phase  $\alpha$ -FeCo and the increase in the proportion of the amorphous phase with a decrease in the proportion of the main magnetic phase 2-14-1. Strip domains and their dynamics during magnetization were detected using Kerr magneto-optical microscopy.

**Keywords:** ferromagnetic stripes, magnetic domain structure, strip domains, rare earth micromagnets, thin films, magnetic hysteresis.

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

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

## Введение

Интерес к технологиям создания микромагнитов обусловлен наличием широкого спектра производственных требований к миниатюрным устройствам: микродвигателям, микропинцетам, микророботам и др. [1–5]. Все эти устройства (как и в макромире) требуют предсказуемых надежных магнитов, обладающих высокой магнитной энергией, остаточным магнитным моментом и временной стабильностью. Неслучайно лучшие постоянные магниты семейства RE–TM–B получают новое воплощение в виде микромагнитов – тел микроскопического масштаба и заданной формы, создающих магнитное поле или его градиент заданной величины. Задача использования широко известных магнитов в микроскопических масштабах нетривиальна, поскольку немасштабируема. Уменьшение размера магнитов приводит к следующим существенным изменениям, не позволяющим приравнять микромагниты к макроскопическим магнитам:

- Размеры доменов  $\sim(1\text{--}10)$  мкм, которые в макроскопическом магните определяются величиной магнитной анизотропии и обменного взаимодействия, приближаются к типичным размерам диаметров микропроводов, что существенно изменяет задачу оптимизации магнитостатической энергии и приводит к иным устойчивым состояниям микромагнитов.

- Существенное значение в микромагнитах имеют поверхностные явления, связанные с изменением механических напряжений и магнитоупругой анизотропии, явления, связанные с неоднородностью химического и фазового состава, обусловленные значительным температурным градиентом в процессе получения микромагнитов.

- Возникают механические, магнитные и структурные дефекты, которые не усредняются в масштабах микромагнита, а способны существенно менять его свойства в целом.

- Микронные (субмиллиметровые ( $\sim 100$  мкм)) размеры микромагнитов соответствуют террагерцевому диапазону электромагнитных волн, так что именно микромагниты и их упорядоченные массивы являются основой для мезоматериалов в этой области излучения.

- Микронные размеры магнитов позволяют находить новые подходы в медицине, где размеры живых клеток сопоставимы с типичными размерами диаметров микропроводов. Это обстоятельство является преимуществом микромагнитов, поскольку они могут быть использованы для развития новых типов магнитоупорядоченных твердых тел и приборов на их основе.

- В микромагнитах, получаемых в режиме сверхвысокой скорости охлаждения, возникают необычные структурные и магнитные фазы и их комбинации, а также создается значительная доля аморфной фазы с уникальными свойствами, возникающими потому, что локальная магнитная анизотропия превышает обменное взаимодействие, делая спиновые стекла в микромагнитных объектах интересными с точки зрения фундаментальных исследований. Уменьшенное время диффузии и теплопроводности в твердых телах микроскопических размеров приводит к тому, что в них легко создать устойчивые метастабильные магнитные фазы, которые невыгодны и не существуют в макроскопических магнитах.

В работах [6, 7], а также в работах зарубежных авторов [8–10] получены новые типы микромагнитов на основе сплава RE–TM–B в виде микропроводов с различными фазовыми составами. Эти микропровода обладают следующими преимуществами:

- на порядок большей величиной магнитострикции ( $\sim(500\text{--}1000)$  ppm) [11, 12] по сравнению с микропроводами на основе магнитомягких сплавов [13–16];

- на порядок более высокой магнитной анизотропией, обеспечивающей в свою очередь высокую остаточную намагниченность и поле рассеяния, создаваемое микромагнитами;

– значительной (до 80 %) долей аморфной фазы, которая с помощью термообработки в магнитном поле может быть впоследствии закристаллизована в заданной топологии с предсказуемым распределением легких и трудных осей намагничивания;

– аморфной фазой сплава RE–TM–B на поверхности микромагнита, которая является его естественным протектором, будучи химически стабильной и механически прочной оболочкой для него.

В данной работе в дополнение к исследованиям микропроводов исследовали также микрополоски сплава PrDyFeCoB, полученные экстракцией из расплава на вращающемся охлаждаемом диске. В таких микроструктурах, промежуточных между микропроводами и магнитными пленками, ожидается более равномерное распределение химических элементов и фазового состава, а также более простая доменная структура по сравнению с микропроводами при сохранении в них всех перечисленных ранее преимуществ микромагнитов.

Цель работы заключалась в установлении фазового состава, наблюдении его вариаций и вариаций магнитных свойств при изменении скорости охлаждения расплава, а также в наблюдении доменной структуры и установлении способов перемагничивания микрополосок на основе сплава PrDyFeCoB.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 11.1. «Термостабильные магнитотвердые материалы и математические модели расчета их температурных характеристик для навигационных приборов нового поколения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [17, 18].

### Материалы и методы

Исследованы образцы с химическим составом сплава  $(\text{Pr}_{1-x}\text{Dy}_x)_{12,7}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{\text{ост}}\text{B}_{10,1}$  (где  $x = 0,5$ ;  $y = 0,5$ ) в виде микрополосок размером  $1 \times 0,1 \times 0,01$  мм. Выплавку сплава проводили в вакуумной индукционной печи с использованием чистых шихтовых материалов. Затем методом спиннингования получали образцы быстрозакаленных микрополосок. Расплав подавали на быстровращающийся медный диск-охладитель через отверстие в кварцевом тигле под давлением 1,25 ат ( $\sim 0,125$  МПа). При этом линейную скорость вращения диска-охладителя варьировали в пределах 18–55 м/с. Рентгеноструктурный анализ проводили на измельченных в порошок образцах на рентгеновском дифрактометре в монохроматическом  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучении в геометрии Брэгга–Брентано. Расшифровку дифрактограмм выполняли с помощью специализированной программы HighScore и структурной базы данных PDF-2. Рентгеновскую съемку проводили в диапазоне углов  $2\theta = 20\text{--}100$  градусов.

Магнитные свойства быстрозакаленных образцов исследовали на отдельных микрополосках в SQUID-магнетометре MPMS XL Quantum design при температуре 300 К. Магнитооптические измерения проведены при температуре 290 К с помощью микроскопа NEOARK Neomagnesia Lite BH-753 на основе эффекта Керра в конфигурации продольного магнитооптического эффекта с магнитным полем до 1 кЭ, направленным в плоскости микрополоски вдоль ее длинной стороны.

### Результаты и обсуждение

В спектре рентгеновской дифракции образца, полученного охлаждением на диске, вращающемся с линейной скоростью 18 м/с, обнаружены уширенные пики, которые принадлежали тетрагональной магнитожесткой фазе 2-14-1 ( $\text{PZM}_2\text{--PM}_{14}\text{--B}$ , где PZM – редкоземельный металл(ы), PM – переходный металл(ы), B – бор), слабомагнитным фазам 1-4-1 ( $\text{PZM--PM}_4\text{--B}$ ) и 1-2 ( $\text{PZM--PM}_2$ ) с низкими температурами Кюри, а также

включениям  $\alpha$ -FeCo (рис. 1). Уширенные пики свидетельствуют о том, что фазы находятся в мелкодисперсном состоянии в виде частиц с размерами, близкими к размеру предела однодоменности. Аморфной фазы не наблюдалось, так как отсутствовало соответствующее гало. Обычно размеры кристаллитов составляют 1–2 мкм. Эта величина, как правило, больше размера однодоменности, который составляет 300 нм в сплаве системы Nd–Fe–В.

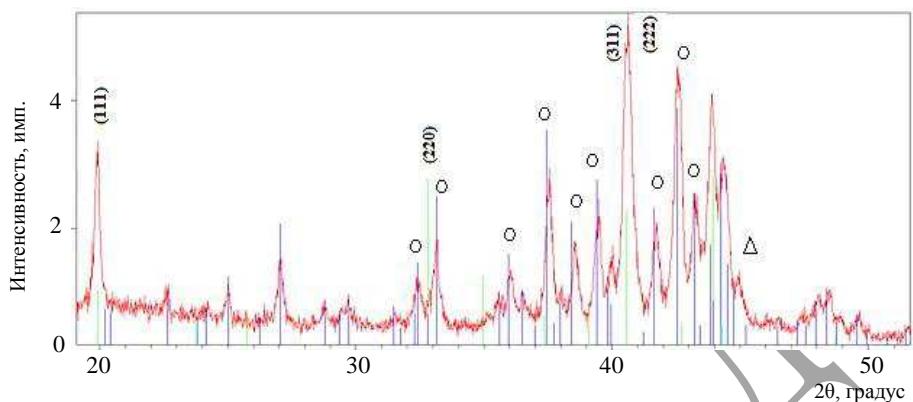


Рис. 1. Спектр рентгеновской дифракции микрополоски, полученный при охлаждении со скоростью вращения диска 18 м/с (○ – рефлексы жесткой магнитной фазы 2-14-1, Δ – линия включения  $\alpha$ -Fe, кристаллографические индексы указаны для рефлексов фазы Лавеса 1-2, остальные пики относятся к фазе 1-4-1)

Петли гистерезиса для образцов, полученных при скоростях вращения диска 18, 23, 45 и 55 м/с, показаны на рис. 2, а. Видно систематическое увеличение намагниченности насыщения  $M_s$  с ростом скорости охлаждения (рис. 2, б). Отметим, что скорость охлаждения не измерялась и была неизвестна, хотя из общих представлений следует, что она увеличивается с ростом скорости вращения диска и достигает величины  $10^6$  К/мин.

Для сплавов системы Nd–Fe–В известно, что при протекании равновесной кристаллизации в первую очередь из расплава кристаллизуется фаза  $\alpha$ -Fe. Далее происходит взаимодействие данной фазы с жидким расплавом, и по перитектической реакции образуется основная магнитная фаза 2-14-1. При дальнейшем охлаждении расплава протекает еще ряд перитектических и эвтектических реакций с образованием основной магнитной фазы 2-14-1 и второстепенных фаз, таких как 1-4-1, 1-4-4, 1-2, 1-3 и т. д. В процессе быстрой закалки расплава (из-за высокого градиента температур) скорость движения фронта затвердевания настолько высока, что химические потенциалы твердого и жидкого состояний вещества не равны, а скорости диффузии, при которой происходит образование дальнодействующего порядка (кристаллической структуры), будет недостаточно. В результате происходит затвердевание расплава в аморфном состоянии. Поскольку в данном эксперименте варьировалась только скорость вращения диска-охладителя, а остальные параметры процесса быстрой закалки (такие как диаметр сопла кварцевого тигля, давление аргона в тигле при разливке расплава, масса навески) были одинаковыми, то можно предположить, что с увеличением линейной скорости вращения диска-охладителя увеличивается и скорость охлаждения расплава при контакте с диском-охладителем в единицу времени.

Различие в скоростях охлаждения отражается на петлях магнитного гистерезиса образцов микрополосок (рис. 2, а), которые имеют «перетянутый» вид, что свидетельствует о наличии магнитомягких фаз. Увеличение намагниченности насыщения при

увеличении скорости охлаждения, по-видимому, связано с увеличением содержания фазы  $\alpha$ -FeCo и уменьшением количества основной магнитной фазы за счет роста содержания аморфной фазы в полученных образцах.

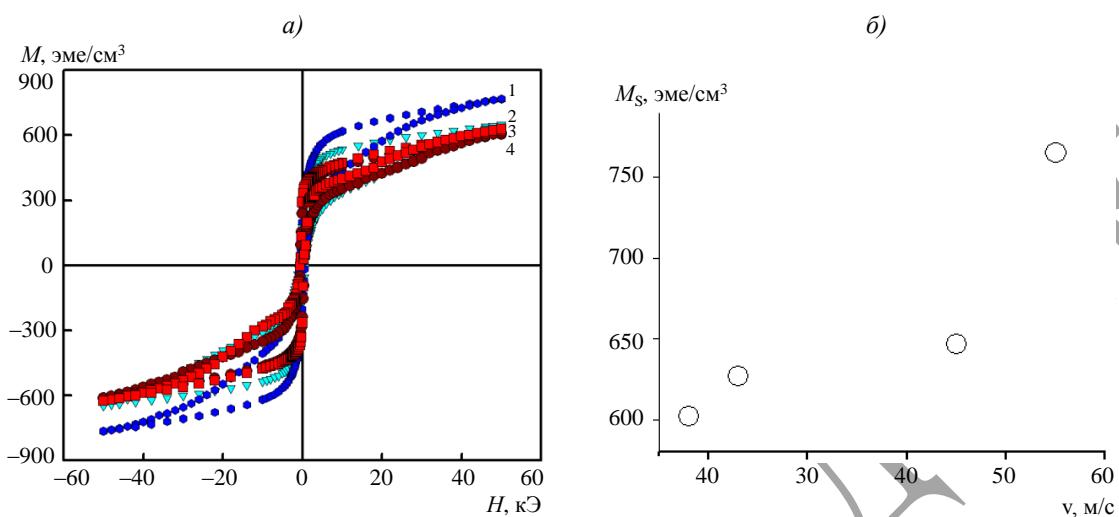


Рис. 2. Петли гистерезиса намагниченности образцов, изготовленных при скоростях вращения охлаждающего диска 18 (1), 23 (2), 45 (3) и 55 (4) м/с (а) и зависимость намагниченности насыщения от скорости вращения охлаждающего диска  $v$  (б)

Температурные зависимости остаточной намагниченности  $M_{rem}$  образцов, изготовленных при разных скоростях охлаждения  $v$ , показаны на рис. 3. В образце, полученном при  $v = 18$  м/с, остаточная намагниченность почти не зависит от температуры, однако с ростом значений скорости охлаждения наблюдается увеличение крутизны спада остаточной намагниченности с повышением температуры. Причем для микрополосок, полученных при  $v = 23$  м/с, имеет место перелом на температурной зависимости при 20–25 К, который свидетельствует о присутствии фаз, у которых температура Кюри очень низкая. Очевидно, такими фазами могли быть фазы 1-2 и 1-4-1, доля которых существенно зависит от скорости охлаждения расплава. Температура Кюри фазы 2-14-1 (например, соединение  $Dy_2Fe_{14}B$ ) высокая (592 К) и находится выше максимальной температуры – в данных опытах 350 К.

Сплавы системы PrDyFeCoB отличаются от сплавов системы Nd–Fe–В низкой температурной зависимостью магнитных свойств. С учетом того, что по результатам рентгеноструктурного анализа образцов, полученных при скорости охлаждения 18 м/с, аморфная фаза не обнаружена, можно предположить, что количество термостабильной фазы  $(PrDy)_2(FeCo)_{14}B$  максимально в зависимости от скорости охлаждения, что отражается на температурной зависимости (рис. 3 – экспериментальные точки 1). При увеличении скорости вращения диска-охладителя до 23 м/с соотношение содержания основной магнитной фазы к второстепенным снижается и ход температурной зависимости намагниченности меняется (рис. 3 – экспериментальные точки 2). При температурах до 30 К углы наклона температурных зависимостей остаточной намагниченности образцов, полученных при скоростях вращения диска-охладителя 23, 45 и 55 м/с, практически равны. При температурах >30 К на температурной кривой остаточной намагниченности для микрополоски, полученной при  $v = 23$  м/с, имеется перегиб с меньшим углом наклона. Данное обстоятельство можно связать с магнитными вкладами различных по содержанию образовавшихся фаз (2-14-1,  $\alpha$ -FeCo, 1-4-1) при температурах >30 К и аморфной фазы при <30 К.

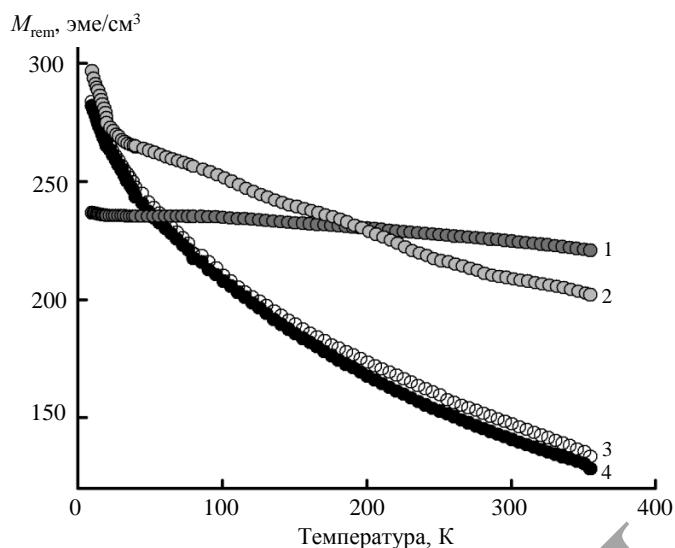


Рис. 3. Температурные зависимости остаточной намагниченности образцов, изготовленных при скоростях вращения охлаждающего диска 18 (1), 23 (2), 45 (3) и 55 м/с (4)

При изменении магнитного поля в диапазоне от  $-1$  до  $1$  кЭ относительная намагниченность  $M/M_{1\text{кЭ}}$ , нормированная на ее значение в поле  $1$  кЭ, измерялась с помощью микроскопа на основе эффекта Керра. Петля магнитного гистерезиса, называемого частичным гистерезисом, представлена на рис. 4. Коэрцитивная сила, соответствующая данной частичной петле, не превышает  $500$  Э и может, например, относиться к магнитомягкой фазе  $\alpha$ -FeCo, ферромагнитной при комнатной температуре в соответствии с общепринятой методикой разложения петли на составляющие для двухфазных систем [19, 20]. На вставках (рис. 4) представлены изображения поверхности микрополоски, изготовленной при  $v = 18$  м/с, в условиях наблюдения продольного эффекта Керра, т. е. падающий и отраженный линейно поляризованный лучи света лежат вне плоскости пленки, а намагниченность пленки лежит в ее плоскости. В этих условиях темные и светлые области соответствуют противоположным направлениям намагниченности, лежащей в плоскости пленки. Изменение магнитного поля вызывает рост темного поля и подавление светлого в положительных полях и обратный процесс – в отрицательных полях.

Таким образом, можно наблюдать развитие доменов в процессе перемагничивания микрополоски. Поскольку коэрцитивная сила основной магнитной фазы на два порядка величины больше, чем магнитное поле, используемое в микроскопии на основе эффекта Керра, можно предположить, что природа наблюдаемого перемагничивания может быть связана с включениями  $\alpha$ -Fe, ферромагнитного при комнатной температуре. Обычно полосовые домены возникают при условии, что константа анизотропии первого порядка  $K_1$  превышает энергию анизотропии формы магнита:  $K_1 > 2\pi M_S^2$ . Это условие практически всегда выполняется для редкоземельных магнитов группы RE-TM-B, что многократно подтверждено другими исследователями. Наличие полосовых доменов означает, что в быстроохлажденных микрополосках доля аморфной фазы невелика. Сплав  $Dy_2Fe_{14}B$  имеет магнитокристаллическую анизотропию  $H_A = 150$  кЭ, что вдвое больше, чем в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$ . Например, высокая коэрцитивная сила со значением 64 кЭ обнаружена в микрополосках, полученных методом спиннингования [21–23]. В объемных магнитах из сплава  $PrDyFeCoB$  [24, 25] аналогичного состава выгодны извилистые полосовые домены, локализованные внутри зерен, в отличие от доменной структуры, выявленной в микрополосках.

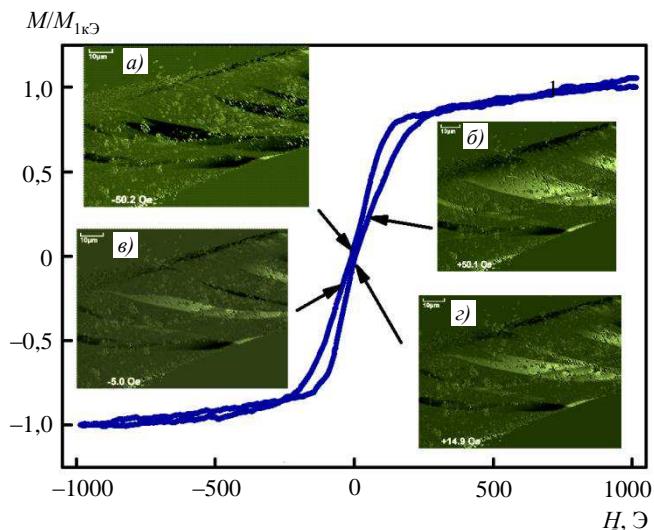


Рис. 4. Частичная петля магнитного гистерезиса микрополоски, полученной при скорости вращения охлаждающего диска 18 м/с. На врезках показаны фотографии доменов в поляризованном свете микроскопа на основе эффекта Керра в магнитных полях +50 (а), -5 (б), -50 (в) и +15 Э (г)

### Заключения

Жесткая магнитная фаза 2-14-1 (с коэрцитивной силой  $H_c \approx 10$  кЭ) и магнитомягкая фаза  $\alpha$ -Fe (с  $H_c = 500\text{--}700$  Э) формируют петлю магнитного гистерезиса микрополосок. Высокая магнитная анизотропия фазы 2-14-1 приводит к схлопыванию петли в сильном магнитном поле 40 кЭ. Магнитомягкая фаза  $\alpha$ -FeCo дает частичные петли магнитного гистерезиса в магнитных полях, близких к нулю.

Магнитомягкая фаза в микрополосках демонстрирует перемагничивание с расширением полосовых доменов, обнаруженных с помощью микроскопа на основе эффекта Керра.

Увеличение скорости вращения охлаждающего диска в 3 раза вместе с увеличением соответствующей скорости охлаждения микрополосок приводит к увеличению намагниченности насыщения на 25 %. Это связано с уменьшением размера включений  $\alpha$ -FeCo с ростом скорости охлаждения и объясняется тем, что повышение скорости охлаждения ведет к большей доле аморфной фазы.

### Библиографический список

1. Wang N., Bowers B.J., Arnold D.P. Wax-bonded NdFeB micromagnets for microelectromechanical systems applications // Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 103. P. 07E109.
2. Reimer T., Lofink F., Lisec T. et al. Temperature-stable NdFeB micromagnets with high-energy density compatible with CMOS back end of line technology // MRS Advances. 2015. P. 209–213.
3. Tao Kai, Wu Jin, Woh Lye Sun et al. Fully integrated electromagnetic actuator using resin-bonded NdFeB micromagnets // IEEE International Nanoelectronics Conference (INEC). Chengdu, 2016. P. 1–2.
4. Bodduluri M.T., Lisec T., Blohm L., Lofink F., Wagner B. High-performance integrated hard magnets for MEMS applications // MikroSystemTechnik: Congress. Berlin, 2019. P. 1–4.
5. Laczko (Zaharia) A., Brisset S., Radulescu M. Design of a brushless DC permanentmagnet generator for use in micro-wind turbine applications // International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics. 2018. Vol. 56. P. 3–15.
6. Коплак О.В., Куницына Е.И., Валеев Р.А., Королев Д.В., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Ферромагнитные микропровода  $\alpha$ -Fe/(PrDy)(FeCo)B для микроманипуляторов и полимерных композитов // Труды ВИАМ. 2019. № 11 (83). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-60-67.

7. Моргунов Р.Б., Коплак О.В., Таланцев А.Д., Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А. Феноменология петель магнитного гистерезиса в многослойных микропроводах  $\alpha$ -Fe/DyPrFeCoB // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 08. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-67-75.
8. Chen Y., He S., Zhang H. et al. Magnetic properties of nanocomposite Pr<sub>2</sub>(FeCo)<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -(FeCo) with addition of Sn // Journal of Physics D: Applied Physics. 2006. Vol. 39. P. 605–609.
9. Yue M., Liu R.M., Liu W.Q. et al. Ternary DyFeB Nanoparticles and Nanoflakes With High Coercivity and Magnetic Anisotropy // IEEE Transaction of Nanotechnology. 2012. Vol. 11. No. 4. P. 651–653.
10. Walther A., Marcoux C., Desloges B. et al. Micro-patterning of NdFeB and SmCo magnet films for integration into micro-electro-mechanical-systems // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2008. Vol. 321. P. 590–594.
11. Shi Y.G., Chen Z.Y., Wang L. et al. Synthesis and magnetostrictive properties of Pr<sub>1-x</sub>Dyx(Fe0.8Co0.2)<sub>1.93</sub> cubic Laves compounds // AIP Advances. 2016. Vol. 6. P. 056207-1–056207-7.
12. Szary P., Luciu I., Duday D. et al. Synthesis and magnetic properties of Ta/NdFeB-based composite microwires // Journal of Applied Physics. 2015. Vol. 117. P. 17D134-1–17D134-1.
13. Corte-León P., Blanco J.M., Zhukova V. et al. Engineering of Magnetic Softness and Domain Wall Dynamics of Fe-rich Amorphous Microwires by Stress-induced Magnetic Anisotropy // Scientific Reports. 2019. Vol. 9. P. 1–14.
14. Zhukova V., Corte-Leon P., Ipatov M. et al. Development of Magnetic Microwires for Magnetic Sensor Applications // Sensors. 2019. Vol. 19. No. 4767. P. 1–21.
15. Lopez-Dominguez V., Garcia M.A., Marin P. et al. Tuning Metamaterials by using Amorphous Magnetic Microwires // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. P. 9394.
16. Zhang H., Qian M., Zhang X. et al. Magnetocaloric effect of Ni–Fe–Mn–Sn microwires prepared by melt-extraction technique // Materials & Design. 2017. Vol. 114. No. 15. P. 1–9.
17. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. № 3. С. 8–13.
18. 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.
19. Lapshin R.V. Analytical model for the approximation of hysteresis loop and its application to the scanning tunneling microscope // Review Scientific Instruments. 1995. Vol. 66. P. 4718.
20. Lapshin R.V. An improved parametric model for hysteresis loop approximation // Review Scientific Instruments. 2020. Vol. 91. P. 065106.
21. Pinkerton F.E. High coercivity in melt-spun Dy–Fe–B and Tb–Fe–B alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1986. Vol. 54. P. 579–582.
22. Zaluska A., Altounian Z., Strom-Olsen J.O. Microstructure studies of melt-extracted Nd–Fe–B // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1992. Vol. 115. P. 230–240.
23. Yazid M.M., Olsen S.H., Atkinson G.J. MFM Study of a Sintered Nd–Fe–B Magnet: Analyzing Domain Structure and Measuring Defect Size in 3-D View // IEEE Transactions on Magnetics. 2016. Vol. 52. No. 6. P. 1–10.
24. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Kunitsyna E.I., Piskorskii V.P., Korolev D.V., Morgunov R.B. Effect of annealing, stoichiometry, and surface on magnetism of (Pr, Dy)FeCoB microparticles ensemble // Archives of Metallurgy and Materials. 2017. Vol. 62. No. 3. P. 1923–1930.
25. Моргунов Р.Б., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В. Температурная стабильность редкоземельных магнитов, поддерживаемая с помощью магнитокалорического эффекта // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94.

УДК 678.84

*В.Г. Бабашов<sup>1</sup>, Н.М. Варрик<sup>1</sup>, В.Г. Максимов<sup>1</sup>, О.Н. Самородова<sup>1</sup>*

## **ОКСИДНОЕ ВОЛОКНО С ПОКРЫТИЕМ КАРБИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-94-104

*Представлены результаты эксперимента по нанесению покрытия карбида кремния на волокно на основе оксида алюминия и изучению свойств полученных волокон с покрытием. Цель нанесения барьера покрытия на волокна – защита волокна от деградации при изготовлении керамического композиционного материала. Приведены характеристики барьера покрытий, такие как толщина, сплошность, структура, термические и термоокислительные свойства. Полученные данные будут полезны при разработке новых видов керамических композиционных материалов, армированных волокнами.*

**Ключевые слова:** непрерывное волокно, оксид алюминия, карбид кремния, барьерное покрытие, керамический композиционный материал, термостойкая керамика, муллит, межфазный слой.

V.G. Babashov<sup>1</sup>, N.M. Varrik<sup>1</sup>, V.G. Maksimov<sup>1</sup>, O.N. Samorodova<sup>1</sup>

## **OXIDE FIBER COATED WITH SILICON CARBIDE FOR PRODUCING COMPOSITE MATERIALS**

The article presents the results of an experiment on the application of a silicon carbide coating on an alumina fiber and studies the properties of the resulting coated fibers. The purpose of applying a barrier coating to the fibers is to protect the fiber from degradation during the manufacturing of a ceramic composite material. The paper gives the characteristics of barrier coatings, such as thickness, continuity, structure, thermal and thermo-oxidative properties. The obtained data will be useful in the development of new types of ceramic composite materials reinforced with fibers.

**Keywords:** continuous fiber, aluminum oxide, silicon carbide, barrier coating, ceramic composite material, heat-resistant ceramics, mullite, interfacial layer.

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

### **Введение**

В современной технике все большее применение находят композиционные материалы, представляющие собой керамическую или металлическую матрицу, армированную тугоплавкими наполнителями [1–3]. Один из наиболее эффективных видов армирования – введение прочных термостойких волокон в материал матрицы. В керамические материалы волокнистый наполнитель вводят для увеличения их устойчивости к хрупкому разрушению, в металлические – для повышения прочности при высоких температурах. Волокна, как правило, имеют покрытия. В зависимости от целей нанесения покрытия и вида композита различают защитные и барьерные покрытия. Первые служат для предотвращения взаимодействия волокна и матрицы,

вторые – для диссипации энергии развития трещины и ее остановки и, как правило, применяются в керамических композиционных материалах.

Керамические композиционные материалы рассматривают в качестве основы для изготовления элементов конструкций благодаря комплексу их механических, теплофизических, электромагнитных, триботехнических свойств и способности работать в условиях воздействия агрессивных и радиационных сред и высоких температур [4–7]. Монолитная керамика имеет недостаточную стойкость к ударным нагрузкам и перепаду температур и подвержена хрупкому разрушению, что ограничивает возможности ее использования в качестве конструкционных деталей [4]. В частности, отмечено, что монолитная керамика имеет значения вязкости разрушения (трещиностойкости)  $K_{Ic}$  в диапазоне значений от 3,5 до 4,5 МПа $\sqrt{м}$ , а композиционный материал с керамической матрицей, армированной волокнами, – от 10 до 16 МПа $\sqrt{м}$  [5].

Введение армирующих компонентов в виде частиц, а также коротких или непрерывных волокон в керамическую матрицу позволяет получать керамические композиционные материалы с повышенными прочностными свойствами, однако для этого необходимо обеспечить слабые межфазные связи между волокном и матрицей. Межфазный слой должен обеспечивать достаточное сцепление волокна с матрицей для эффективной передачи нагрузки, но при этом не быть слишком прочным, чтобы предотвратить мгновенное разрушение из-за распространения трещин в матрице. Кроме того, покрытия защищают волокна от разрушения во время технологических операций при изготовлении композиционного материала.

Разработано большое количество видов композиционных материалов с керамической матрицей, армированной керамическими волокнами с покрытиями. В качестве армирующих наполнителей используют волокна углерода, карбида кремния, оксидов алюминия, кремния, циркония и другие виды тугоплавких волокон. В качестве керамических матриц можно использовать карбиды, нитриды, оксиды алюминия, магния, кремния и их сочетания. Все компоненты композиционного материала выбирают с учетом условий его эксплуатации. Волокна на основе тугоплавких оксидов при изготовлении композиционного материала склонны к деградации или к химическим реакциям, приводящим к образованию прочных связей с матричным материалом, что не позволяет полностью реализовать механизм упрочнения композита армирующим волокном, поэтому их защищают барьерными покрытиями. В частности, в качестве покрытий оксидных волокон используют монациты ( $LaPO_4$ ), шеелиты ( $CaWO_4$ ) и фосфорсодержащие покрытия  $YPO_4$ ,  $NdPO_4$ ,  $AlPO_4$ . Американская компания COI Ceramics серийно производит ряд материалов, содержащих алюмосиликатную матрицу, армированную волокнистыми материалами фирмы Nextel, марок AS-N312, AS-N610, AS-N720 [6].

При этом большое значение имеют выбор материала покрытия и способ его нанесения. Наиболее часто встречаются такие методы нанесения покрытий, как химическое осаждение из паровой фазы (chemical vapor deposition – CVD) и покрытие погружением [8–11]. Работы по созданию новых композиций продолжаются. Отмечены сообщения о перспективах использования керамических композитов на основе карбидов и оксидов тугоплавких металлов [12, 13]. Высокие теплоизоляционные свойства карбидо-оксидных композитов проявляются вследствие того, что при повышенной температуре в результате взаимодействия оксида и карбида образуется четвертная фаза оксидо-карбидов (оксикарбидов) типа  $MeMeC_xO_y$ , обладающая низкими значениями температурного коэффициента линейного расширения [13].

Ранее сообщалось о получении керамического композиционного материала с оксидной керамической матрицей состава\*  $Al_2O_3-20ZrO_2$ , армированной волокном на основе оксида алюминия с углеродным барьерным покрытием. Эксперимент показал, что использование покрытия из пироуглерода повысило прочность и трещиностойкость композита [14].

В данной работе проведен эксперимент по нанесению покрытия карбида кремния на волокно на основе оксида алюминия и изучены свойства полученных волокон с покрытием. Покрытие SiC представляет собой «щубу» из тонких хаотично закрученных нитей, в результате чего имеет высокую удельную поверхность и большой объем пор по сравнению с плотным равномерным покрытием пироуглерода. Такие волокна могут быть использованы как при получении керамических композиционных материалов, армированных непрерывными волокнами, так и для изготовления высокопористых огнеупорных материалов высокотемпературного назначения. Результаты работы будут полезны при создании новых композиционных материалов, армированных высокотемпературными волокнами.

### Материалы и методы

Для эксперимента выбрано непрерывное волокно состава  $85Al_2O_3-15SiO_2$ , полученное золь-гель методом. Нанесение покрытия карбида кремния на волокна осуществляли осаждением из газовой фазы, которое проводили в трубчатых газонаполненных печах при температуре 1200–1250 °С. Работа выполнена совместно с ГИПХ (Санкт-Петербург).

Изучение морфологии поверхности образцов волокон проводили методом растровой электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ полученных волокон выполнен на рентгеновском дифрактометре. Съемку дифрактограмм проводили в Со  $K_{\alpha}$ -излучении с шагом по углу 0,05 градуса и временем накопления 4 с.

Анализ особенностей микроструктуры оксидных волокон с нанесенными покрытиями карбида кремния проводили методами растровой электронной микроскопии, для изучения поведения образцов при нагреве использовали метод дериватографии. Исследования выполнены совместно с ИНЭП ХФ РАН (Москва).

### Результаты и обсуждение

#### *Исследование исходных образцов волокон системы $Al_2O_3-SiO_2$*

Волокно на основе оксида алюминия получали золь-гель методом на установке, оснащенной многокапиллярной фильтерой с диаметром капилляров 0,3 мм. Волокнообразующий раствор расчетного состава  $85Al_2O_3-15ZrO_2$  содержал оксихлорид алюминия, силиказоль и поливиниловый спирт и имел технологическую вязкость 80–90 Па·с. Методом экструзии волокнообразующего раствора через фильтеру получали исходное «сырое» волокно, которое в процессе последующей сушки и высокотемпературной термообработки освобождается от органических составляющих и приобретает кристаллическую структуру [15, 16].

Внешний вид волокон состава  $85Al_2O_3-15ZrO_2$  представлен на рис. 1. Волокна имеют цилиндрическую форму и гладкую поверхность. Распределение волокон по величине диаметра приведено на рис. 2. Средний диаметр волокна составил 14 мкм.

\*Здесь и далее – состав в % (по массе).

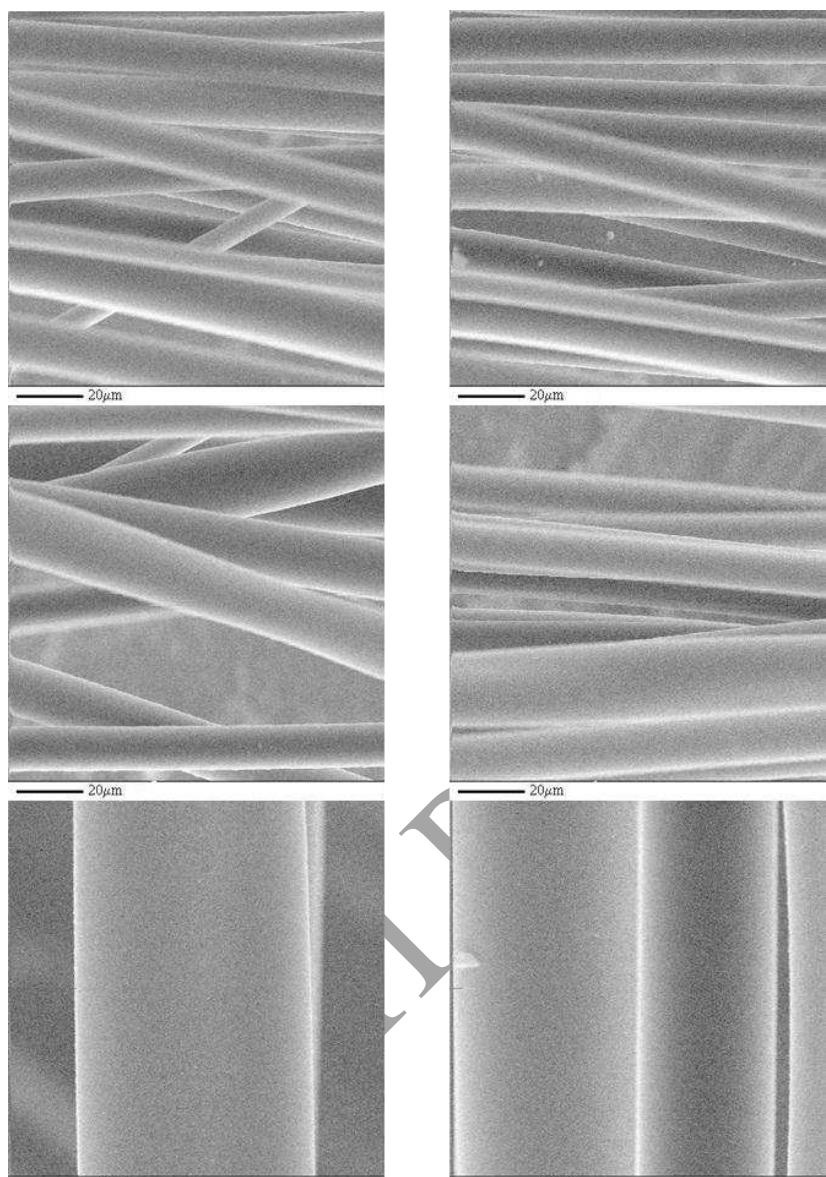


Рис. 1. Внешний вид волокон системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

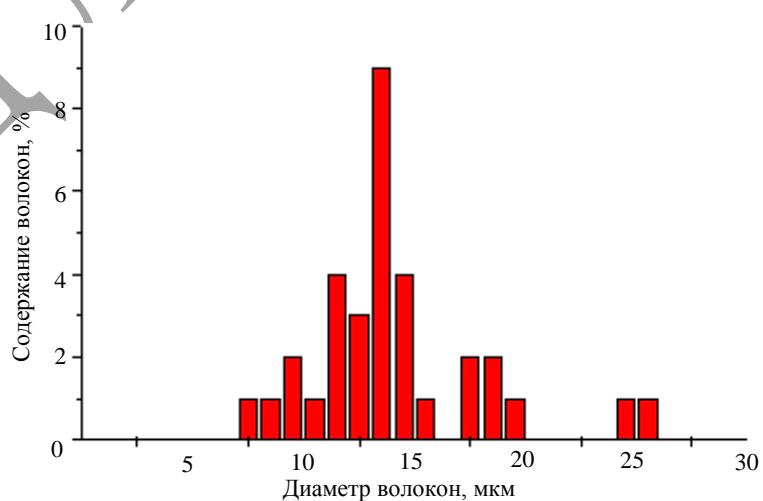


Рис. 2. Гистограмма распределения диаметров волокон системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Результаты исследований представлены в графическом виде на рис. 3, где по оси ординат отложена интенсивность дифракционной линии, а по оси абсцисс – синус угла дифракции  $\theta$ .

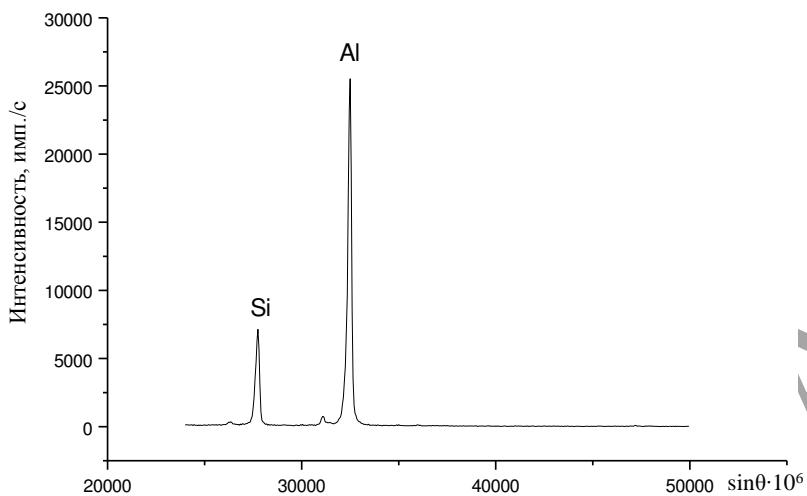


Рис. 3. Рентгенограмма образцов волокон системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

*Изучение особенностей микроструктуры образцов волокон системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с покрытием SiC методом растровой электронной микроскопии*

Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе – локальном рентгеноспектральном анализаторе САМЕВАХ МВХ-1. Для определения особенностей микроструктуры и топографии поверхности барьерных покрытий волокон различных образцов изучены их боковые поверхности. Толщину барьерных покрытий, их структуру и адгезию к поверхности волокна оценивали с помощью анализа изображения торцов сломанных волокон. При исследовании топографии поверхности волокон изображения получали путем регистрации вторичных электронов, испускаемых образцом, или обратно рассеянных электронов первичного пучка. При исследованиях рельефа поверхности волокон и торцов обломанных волокон на изучаемую поверхность образцов напыляли слой меди.

Средний диаметр образцов волокон с покрытием из карбида кремния составил 18,5 мкм. Гистограмма распределения диаметров волокон с покрытием представлена на рис. 4.

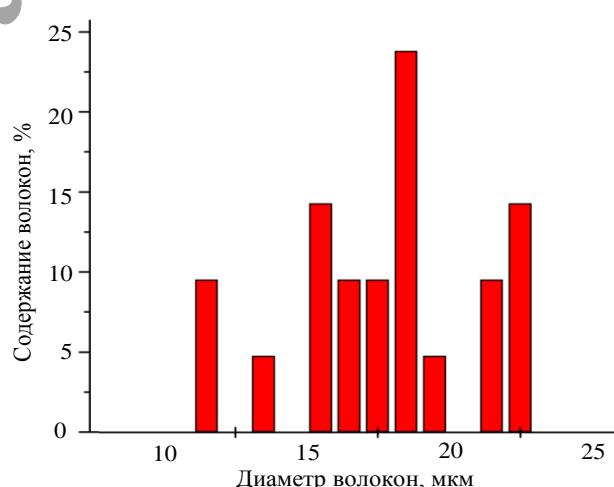


Рис. 4. Распределение по диаметрам волокон системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с покрытием SiC

Покрытие представляет собой «шубу» из тонких хаотично закрученных нитей (усов) SiC. Имеются жгуты, состоящие из нескольких волокон, сцепленные между собой нитями, образующими покрытие. Микрофотографии образца, полученные методом растровой электронной микроскопии, показаны на рис. 5. Средний диаметр нитей карбида кремния, образующих покрытие, составляет 0,65 мкм. На нитях имеются утолщения размером от 0,7 до 1,2 мкм. Средний диаметр жгута из волокон с покрытием на рис. 5, г составляет ~88 мкм.

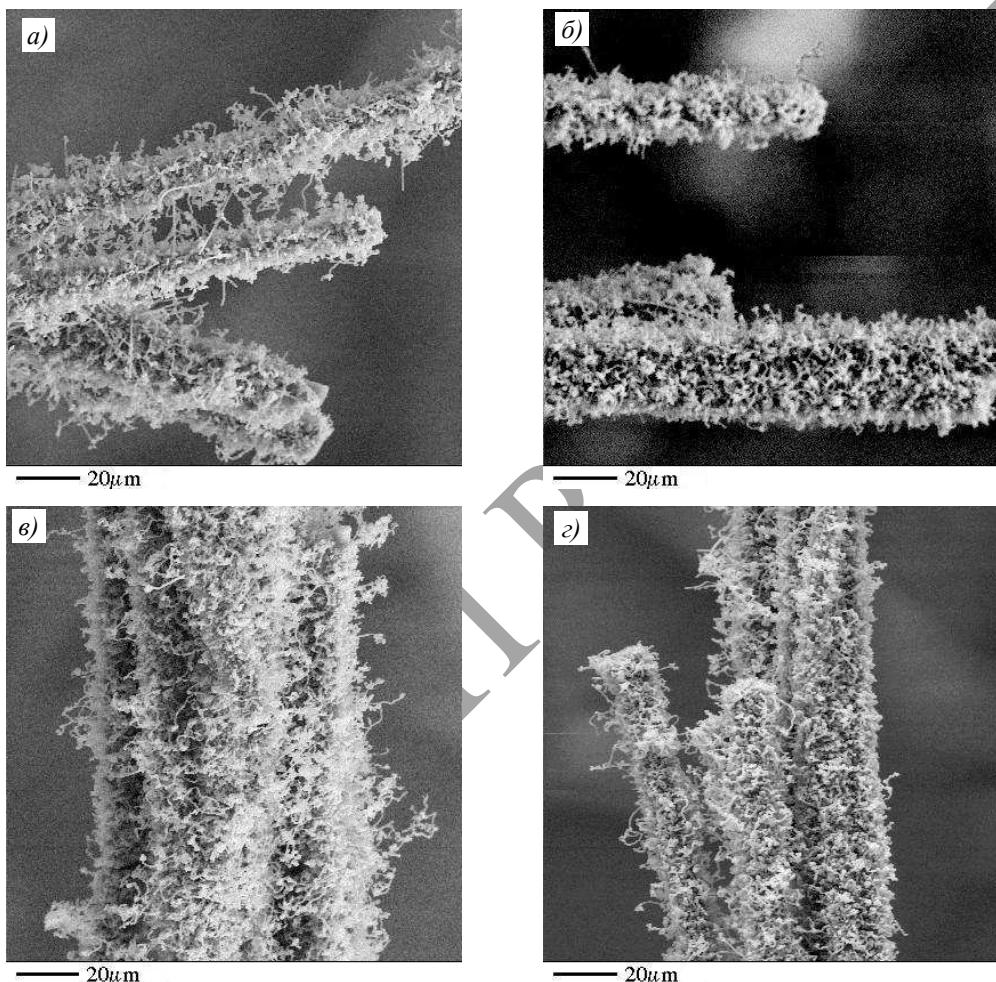


Рис. 5. Общий вид отдельных волокон с покрытием из карбида кремния

Покрытие представляет собой «шубу» из тонких хаотично закрученных длинных нитей и более коротких прямых усиков. Волокна сцепляются между собой за счет скрутки концов нитей из индивидуальных покрытий. На рис. 5, а хорошо видны мостики из скрученных нитей между двумя волокнами. На некоторых волокнах «шуба» состоит из коротких закрученных «ворсинок». Волокна удерживаются вместе за счет их сцепления. На рис. 5, б–г показаны жгуты из волокон, покрытых «шубой» из длинных и коротких нитей.

Следует отметить, что некоторые жгуты представляли собой отдельные волокна на основе оксида алюминия, соединенные за счет сцепления нитей покрытия SiC, другие – жгуты из нескольких оксидных волокон под общей «шубой» SiC (рис. 6).

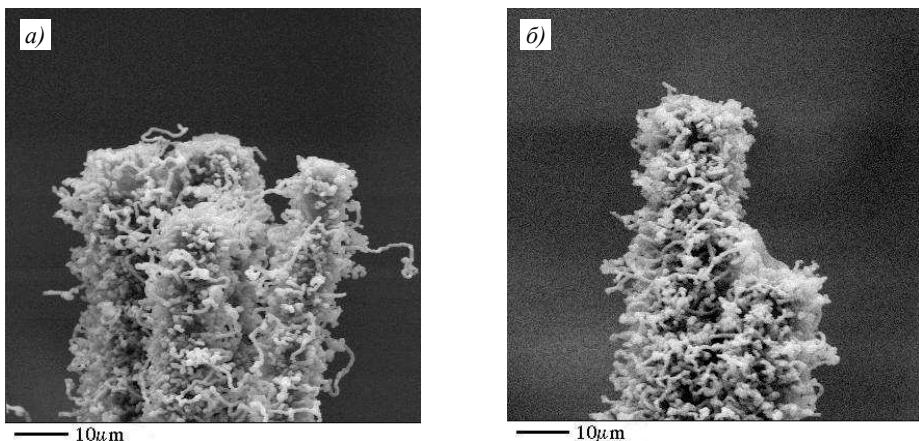


Рис. 6. Вид жгутов из волокон системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с покрытием  $\text{SiC}$ : *a* – жгут волокон, скрепленных нитями покрытия (диаметр жгута  $\sim 48,8$  мкм); *б* – жгут из нескольких волокон под общей шубой (диаметр жгута  $\sim 35$  мкм)

Вид поверхности покрытия из карбида кремния представлен на рис. 7. Нити карбида кремния имеют диаметр от 0,5 до 0,8 мкм. Средний диаметр нитей составляет  $\sim 0,65$  мкм. Нити имеют извилистую форму, некоторые разветвлены. На поверхности нитей имеются «узелки» диаметром от 0,7 до 1,2 мкм.

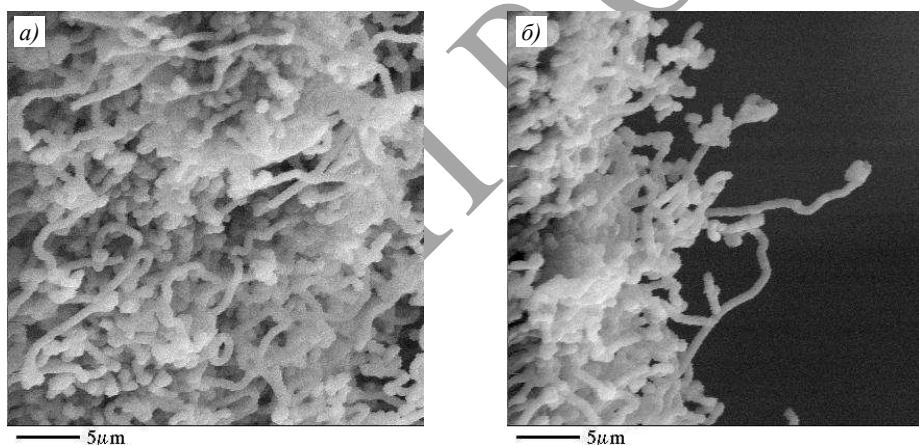


Рис. 7. Вид покрытия  $\text{SiC}$  на поверхности волокон системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

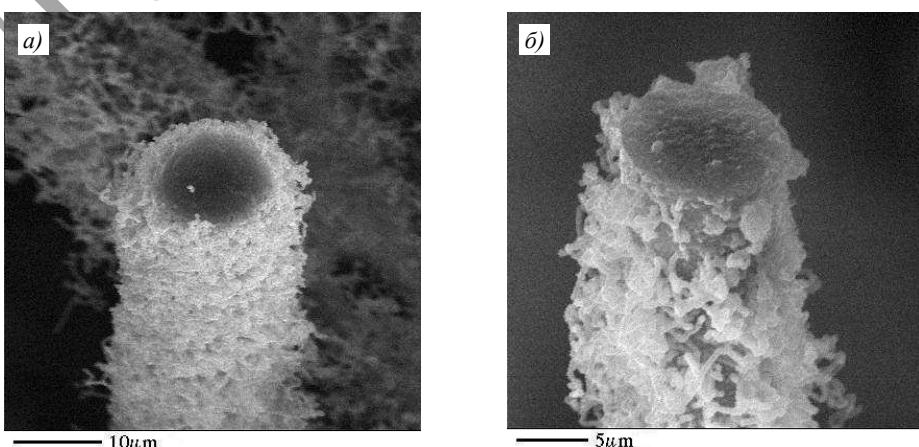


Рис. 8. Вид излома образцов волокон системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с покрытием  $\text{SiC}$

На рис. 8 представлен вид образцов волокон системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с покрытием SiC с торцевой поверхностью излома. На рис. 8, а волокно диаметром  $\sim 15$  мкм плотно покрыто «шубой» толщиной  $\sim 2,5$  мкм. Общий диаметр волокна с «шубой» составляет  $\sim 20$  мкм. На рис. 8, б волокно диаметром  $\sim 12$  мкм покрыто «шубой» толщиной от 1,5 до 2,5 мкм. «Шуба» не создает плотного покрытия, на поверхности волокна видны оголенные участки. Общий диаметр волокна с «шубой» составляет 15–17 мкм. Средний диаметр нитей SiC равен  $\sim 0,4$  мкм.

#### *Изучение поведения образцов при нагреве методом дериватографии*

Метод дериватографии с использованием прибора Derivatograph C позволяет проводить комплексное изучение поведения твердых и жидкых образцов при их программируемом нагреве в контролируемой нетоксичной среде при атмосферном давлении. Во время анализа прибор осуществляет непрерывную регистрацию массы образца и дифференциальной температуры (разности температур образца и печи) во время программируемого нагрева образца. Массу образца регистрируют с порогом чувствительности 0,1 %. Изменение дифференциальной температуры производят дифференциальной термопарой с точностью до 0,1 °C.

По результатам измерений можно обнаружить физические и химические процессы, протекающие при изменении температуры образца и его массы и/или с выделением (экзотермические процессы) и поглощением (эндотермические процессы) тепла. К первым относятся процессы, вызывающие обмен массой с окружающей средой, – испарение, сублимация, химические реакции с газовой фазой. Ко вторым относятся химические реакции внутри образца и при взаимодействии с окружающей средой, а также фазовые переходы внутри образца.

Изучение образцов волокон системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с барьерными покрытиями SiC проводили при их линейном нагреве до температуры 1200 °C со скоростью 20 °C/мин в потоке атмосферного воздуха с естественной влажностью. Масса исходного образца составила 16,88 мг.

Дериватограмма, представленная на рис. 9, содержит следующие кривые:

*T* – кривая «температура–время»;

ДТА – дифференциальная кривая изменения температуры;

ТГ – кривая изменения массы;

ДТГ – кривая скорости изменения массы образца.

Анализ кривых ТГ показал, что образцы с нанесенным на них покрытием не подверглись заметной термической и термоокислительной деструкции в условиях эксперимента. Кривая ДТА показывает наличие двух существенных термоэффектов: отрицательного, сопровождаемого небольшим, но заметным падением массы при температуре  $\sim 400$  °C, предположительно связанного с возгонкой и разложением адсорбированных покрытием примесей, и широкого экзотермического максимума при температурах  $>500$  °C, предположительно вызванного постепенным окислением высокодисперсного покрытия SiC с образованием оксида кремния на поверхности усов, составляющих покрытие.

Однако незначительность относительных привесов (кривая ДТГ) и явное начало затухания эффекта при температуре  $>1000$  °C (кривая ДТА) указывают на то, что окисление является поверхностным и не вызывает существенного выгорания основной массы усов SiC. Наличие кратковременных возмущений в области температур  $<100$  °C, вызвавших скачкообразное увеличение массы обоих тиглей, связано, по-видимому, с возгонкой неконтролируемых загрязнений со стенок печи.

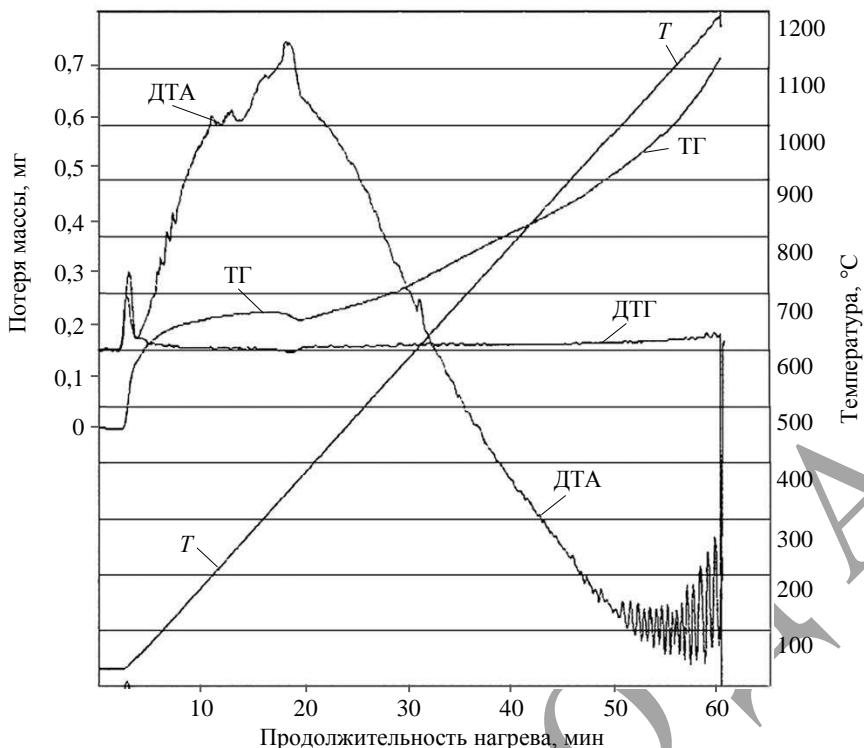


Рис. 9. Дериватографические кривые ТГ, ДТГ, ДТА и температура печи  $T$  для образца волокна системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , покрытого SiC

Следует отметить, что наличие небольшой окислительной деструкции усов SiC, способной вызывать «окислительное растрескивание» в случае применения карбида кремния в качестве барьера покрытия, является благоприятным фактором, так как способствует отклонению развивающихся трещин в слой покрытия.

### Заключения

Волокно с подобным покрытием может быть перспективно для создания композиционных материалов с матрицей, имеющей хорошую совместимость с SiC и его нитевидными кристаллами, например с оксидом алюминия. При этом следует ориентироваться на создание многокомпонентного композита, в котором волокна из муллита окружены оболочками из композиции системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiC}$  с пористостью, возрастающей от матрицы к волокну, т. е. композита с «несущим» барьера слоем. Следует учитывать, что подобный состав барьера слоя позволит улучшить работу материала при повторных ударных воздействиях и сосредоточенных нагрузках в сравнении с хрупкими покрытиями, подобными монацитовым. Кроме того, такое волокно может служить основой для гибкой теплоизоляции, обладающей способностью к определенному самовосстановлению связей за счет окисления SiC с образованием кварцевого стекла при незначительных механических перемещениях.

Расширение областей применения композиционных керамических материалов обуславливает поиски их новых видов, в том числе с использованием в качестве наполнителей волокон на основе тугоплавких оксидов – в частности, оксидов алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и алюмосиликатов ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ). При этом возникает проблема оптимизации свойств межфазовой границы «армирующий наполнитель–матрица», которая актуальна как на стадии изготовления композита (введение наполнителя в матрицу, формирование матрицы вокруг предварительно сформированного

трехмерного каркаса-наполнителя), так и в процессе эксплуатации готового конструкционного композиционного материала. Решение этой проблемы достигается с помощью нанесения на поверхность наполнителя барьерных покрытий, имеющих заданный состав и/или структуру поверхности. Такие барьерные покрытия могут не только оптимизировать процесс изготовления композита, но и обеспечивать конструкционному композиционному материалу проявление «интеллектуальных» свойств, когда при изменении условий эксплуатации соответствующим образом будут изменяться свойства, проявляемые материалом.

В данной работе изготовлены и изучены алюмооксидные волокна с нанесенными барьерными покрытиями карбида кремния, предназначенные для создания термостойких конструкционных керамик, а также определены характеристики барьерных покрытий, такие как толщина, сплошность, структура, термические и термоокислительные свойства. Средняя толщина покрытия, представляющего собой «шубу» из усов SiC, составила приблизительно от 1,5 до 2,5 мкм. Средний диаметр образцов волокон с покрытием из карбида кремния составил 18,5 мкм. Нанесение покрытия из газовой фазы обеспечило его достаточно высокую сплошность, хотя на некоторых волокнах отмечены участки без покрытия. Волокна системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с покрытием SiC показали высокую термостойкость и отсутствие деградации вплоть до температуры 1200 °C, покрытие карбида кремния проявляет некоторую чувствительность к окислению при температурах >500 °C, однако при использовании его в качестве барьерного покрытия данная особенность является благоприятным фактором.

Следует отметить, что покрытие карбида кремния наносили из газовой фазы в трубчатых газонаполненных печах при температуре 1200–1250 °C, а указанный температурный интервал является критическим для данного типа волокна, так как возможен неконтролируемый рост зерна до размера, близкого к диаметру волокна, что может приводить к потере прочности волокна. Однако в данном эксперименте снижение прочностных свойств оказалось незначительным. Исходные волокна, используемые для нанесения покрытий, имели прочность при разрыве 800–1200 МПа, снижение прочности для волокон с покрытием составило 5–10 %.

В результате проведенных исследований установлено, что барьерные покрытия карбида кремния имеют хорошую сплошность и равномерность, а также достаточно высокую стойкость к окислению до температуры 1200 °C. Оксидные волокна с покрытием карбида кремния потенциально возможно использовать как при получении керамических композиционных материалов, армированных непрерывными волокнами, так и для изготовления высокопористых огнеупорных материалов для высокотемпературного применения [17, 18].

#### Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
4. Гаршин А.П., Кулик В.И., Матвеев С.А., Нилов А.С. Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (обзор) // Новые огнеупоры. 2017. № 4. С. 20–35.

5. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. С. 243.
6. Kerans R.J., Hay R.S., Parthasarathy T.A., Cinibulk M.K. Interface Design for Oxidation-Resistant Ceramic Composites // Journal of the American Ceramic Society. 2002. Vol. 85. No. 11. P. 2599–2632.
7. Бабашов В.Г., Максимов В.Г., Варрик Н.М., Самородова О.Н. Изучение структуры и свойств керамических композиционных материалов на основе муллита // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 54–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-54-63.
8. Silicon Carbide Composite with Coated Fiber Reinforcement: pat. 5552352 US; filed 08.09.95; publ. 03.09.96.
9. Toughened Ceramic Composite Materials, Comprising Coated Ceramic Fibers, in a Ceramic Matrix, wherein the Fibers are Coated with Carbon and an Additional Coating of Ceramic Material and Carbon Mixture: pat. 5480707 US; filed 06.10.93; publ. 02.01.96.
10. Processes for Applying Metal Oxide Coating from a Liquid Phase onto Multifilament Refractory Fiber Tows: pat. 5227199 US; filed 14.01.92; publ. 13.07.93.
11. Mullite-containing Coatings for Inorganic Fibers and Ceramic Matrix Composites: pat. 6022621 US; filed 19.06.96; publ. 08.02.00.
12. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Шембель Н.Л. и др. Полимерная технология пористой SiC-керамики с использованием измельченных  $\text{SiO}_2$ -волокон // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63. № 5. С. 539–549.
13. Климов Д.А., Мыктыбеков Б., Низовцев В.Е., Ухов П.А. Перспективы примененияnanoструктурных композиционных материалов на основе карбидов и оксидов тугоплавких металлов для авиакосмических объектов // Труды МАИ. 2011. № 46. Ст. 27. URL: <http://www.trudymai.ru> (дата обращения: 17.03.2021).
14. Бабашов В.Г., Максимов В.Г., Варрик Н.М. Керамический композиционный материал на основе оксидной матрицы, армированной оксидным волокном с углеродным барьерным покрытием // Огнеупоры и техническая керамика. 2020. № 9. С. 15–20.
15. Способ получения высокотемпературного волокна на основе оксида алюминия: пат. 2212388 Рос. Федерация; заявл. 19.11.01; опубл. 20.09.03.
16. Истомин А.В., Колышев С.Г. Электростатический метод формования ультратонких волокон тугоплавких оксидов // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (50). С. 40–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-40-46.
17. Истомин А.В., Колышев С.Г. Переработка отходов производства высокотемпературного теплозащитного материала // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-97-104.
18. Степанова Е.В., Зимичев А.М. Теплоизоляционный материал для шнуров из волокон тугоплавких оксидов // Труды ВИАМ. 2020. № 2 (86). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-72-80.

УДК 678.8

A.I. Сидорина<sup>1</sup>

## МУЛЬТИАКСИАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ТКАНИ В ИЗДЕЛИЯХ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ (обзор)

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116

*Рассмотрены основные достоинства и недостатки применения мультиаксиальных тканей в качестве армирующих наполнителей для композиционных материалов с полимерной матрицей, указаны наиболее распространенные технологии переработки мультиаксиальных тканей в композиционный материал. Приведены сведения о применении углеродных мультиаксиальных тканей при изготовлении конструкций для изделий авиационной техники на примере производства заднего гермошпангоута самолета Airbus A380 и верхней двери грузового отсека самолета Airbus A400M. Даны краткие характеристики ведущих мировых производителей углеродных мультиаксиальных тканей для изделий авиационной техники.*

**Ключевые слова:** углеродные ткани, мультиаксиальные ткани, углеродные волокна, армирующие наполнители, полимерный композиционный материал, полимерные матрицы, углепластик.

A.I. Sidorina<sup>1</sup>

## MULTIAXIAL CARBON FABRICS IN THE PRODUCTS OF AVIATION TECHNOLOGY (review)

The article considers the main advantages and disadvantages of application of multiaxial fabrics as reinforcing fillers for composite materials with a polymer matrix, and specifies the most common processing technologies of multiaxial fabrics into a composite material. The paper provides the information about the use of carbon multiaxial fabrics in the manufacture of structures for aircraft products by the example of the production of the Airbus A380 rear bulkhead and of the Airbus A400M upper cargo door. Brief *characteristics of the world's leading manufacturers of carbon fiber multiaxial fabrics for aircraft products are given.*

**Keywords:** carbon fabrics, multiaxial fabrics, carbon fibers, reinforcing fillers, polymer composite material, polymer matrices, carbon plastic.

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

### Введение

Композиционные материалы с полимерной матрицей для изделий авиационной техники широко применяются благодаря особым свойствам – низкой плотности, высокой прочности и жесткости [1]. Рост доли композиционных материалов на основе углеродных волокнистых наполнителей и эпоксидных матриц в конструкциях летательных аппаратов наблюдается с 1970-х гг. В большинстве случаев разработка новых материалов была инициирована с целью удовлетворения потребностей производителей военной и специальной техники. В дальнейшем разработанные материалы нашли применение в изделиях гражданской авиации. Так, если в конструкции самолета Airbus A340 (1991 г.) доля композиционных материалов составляла ~17 %, то для A380 (2003 г.) (рис. 1) она возросла до 25 %, а для A350 XWB (2013 г.), в котором фюзеляж и крыло изготавливают преимущественно из углепластиков, –

до 52 %. Для Boeing 787 (2009 г.) доля композиционных материалов в конструкции составляла 50 % против 9 % для модели Boeing 777 (1994 г.).



Рис. 1. Элементы конструкции самолета Airbus A380, выполненные из композиционных материалов [2]

В настоящее время большинство углепластиков, применяемых для производства авиационной техники, имеют термореактивные матрицы и перерабатываются преимущественно по препреговой технологии [3]. Однако высокие производственные затраты и низкая устойчивость к повреждениям из-за расслоения – две основные технические причины, которые ограничивают использование композиционных материалов, получаемых по препреговой технологии из традиционных тканей и жгутовых наполнителей [4].

В редких случаях получение углепластиков для конструкций авиационной техники производится по технологиям вакуумной инфузии (Vacuum-assisted Resin Transfer Molding – VaRTM), пропитки под давлением (Resin Transfer Molding – RTM) или пленочным связующим (Resin film infusion – RFI) [5]. В качестве армирующих наполнителей для таких углепластиков применяются мультиаксиальные ткани.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [6].

### Виды, свойства и особенности получения мультиаксиальных тканей

Мультиаксиальная ткань представляет собой текстильный нетканый материал, состоящий чаще всего из двух или более параллельных армирующих слоев односторонних непрерывных нитей или ровингов, ориентированных не менее чем в двух направлениях под различными углами, скрепленных при помощи системы прошивки или без нее. Применение прошивных нитей позволяет избежать перекосов волокон. В качестве прошивного материала в основном применяются недорогие полиэфирные нити. Прошивка может осуществляться стежками различных видов.

Стандартная ориентация слоев в мультиаксиальных тканях – в направлениях  $0^\circ$ ,  $+45^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $-45^\circ$  (рис. 2). На большинстве типов оборудования технологически возможно изготовить ткани с направлением армирующих слоев в пределах от  $+30$  до  $-30^\circ$ . Наиболее широко распространено производство биаксиальных тканей с ориентацией слоев  $0^\circ$  и  $90^\circ$  (рис. 3, *a*) или  $\pm 45^\circ$  (рис. 3, *б*), триаксиальных тканей ( $0^\circ$  и  $\pm 45^\circ$  или  $90^\circ$  и  $\pm 45^\circ$ ) (рис. 4) и квадроаксиальных (квазизотропных) тканей с ориентацией слоев в направлениях  $0^\circ$ ,  $\pm 45^\circ$  и  $90^\circ$  (рис. 5). За последнее десятилетие стало доступным производство однослойных прошивочных тканей с ориентацией в направлении  $0^\circ$  или  $90^\circ$ .

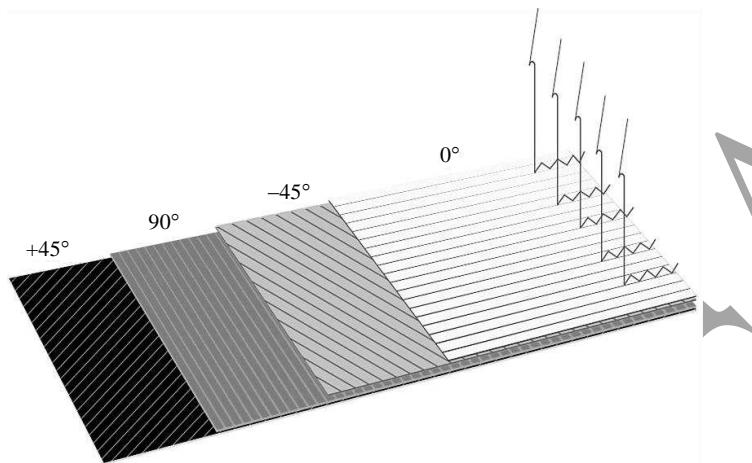


Рис. 2. Стандартное расположение слоев в мультиаксиальных тканях [7]

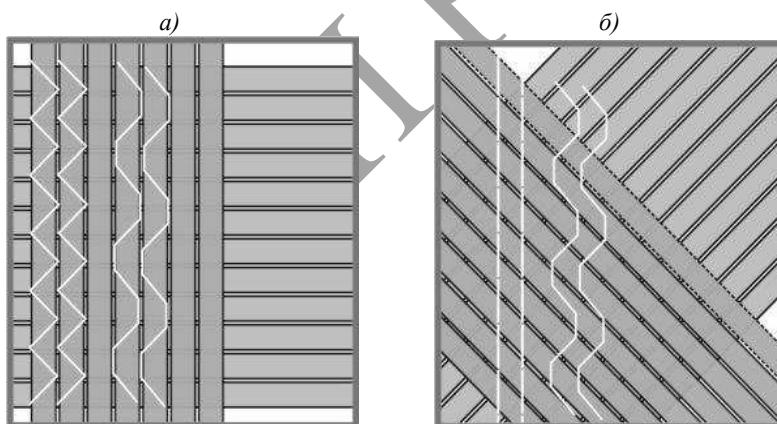


Рис. 3. Ориентация слоев в биаксиальных тканях:  $0^\circ$  и  $90^\circ$  (*а*) и  $\pm 45^\circ$  (*б*) [8]

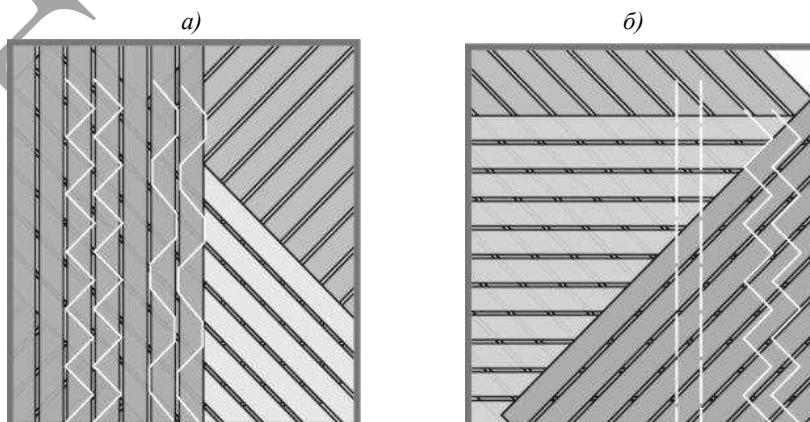


Рис. 4. Ориентация слоев в триаксиальных тканях:  $0^\circ$  и  $\pm 45^\circ$  (*а*),  $90^\circ$  и  $\pm 45^\circ$  (*б*) [8]

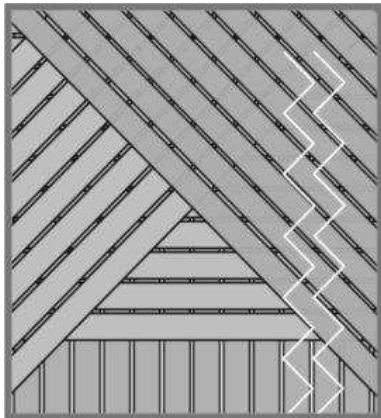


Рис. 5. Ориентация слоев в квадроаксиальных тканях: 0°, ±45° и 90° [8]

Технология изготовления мультиаксиальных тканей является более гибкой, чем традиционное ткачество, и позволяет производить ткани, варьируя тип и сочетание волокон, расстояние между волокнами, направление волокон в слое, число и поверхностную плотность слоев, тип скрепления слоев. Таким образом, могут быть получены ткани из слоев с совершенно различными характеристиками. Это предполагает возможность большого количества решений по изготовлению армирующего наполнителя со свойствами, соответствующими требованиям, предъявляемым к готовому изделию.

Основным преимуществом мультиаксиальных тканей является то, что в процессе их получения углеродная нить не подвергается перегибу. Эта технологическая особенность позволяет избежать разрушения отдельных монофиламентов и полностью реализовать упругопрочностные характеристики волокна в композиционном материале – мультиаксиальные ткани обладают высокими механическими свойствами в заданных направлениях. Кроме того, при использовании мультиаксиальной ткани в качестве армирующего наполнителя минимизируется риск расслаивания композиционного материала.

### **Мультиаксиальные ткани как армирующие наполнители для композиционных материалов**

Мультиаксиальные ткани применяются для переработки в композиционные материалы методами вакуумной инфузии, намотки, RTM, пултрузии, по препреговой технологии и т. д. При пропитке таких тканей возможно сократить расход связующего до 30 % за счет повышенной пропитываемости: более плотная укладка волокон и отсутствие перегибов создают меньшее сопротивление при пропитке по сравнению с традиционными тканями [9]. Некоторые производители применяют цветные прошивные нити при изготовлении мультиаксиальных тканей для обозначения определенных областей в материале.

Основными параметрами, влияющими на технологичность переработки мультиаксиальных тканей, являются последовательность укладки слоев, поверхностная плотность ткани, тип волокон, натяжение волокон и схема прошивки.

По сравнению с традиционными тканями композиционные материалы на основе мультиаксиальных тканей с одинаковой поверхностной плотностью часто имеют более высокие механические характеристики (прочность при растяжении, изгибе и сжатии) – на уровне материалов из однородных жгутовых препрегов, а также более высокую устойчивость к переменным нагрузкам.

Мультиаксиальные и прошивные однородные ткани с высокой поверхностной плотностью подходят для применения при изготовлении деталей большой толщины. Кроме того, мультиаксиальные ткани обладают хорошей драпируемостью и

подходят для изготовления деталей сложной кривизны. В зависимости от типа и длины прошивных стежков ткани будут обладать различной степенью драпируемости.

К недостаткам мультиаксиальных тканей можно отнести наличие полиэфирных нитей в материале, которые могут оказывать влияние на прочность композиционного материала, сложность технологии изготовления и низкую скорость процесса производства тканей, а также высокую стоимость оборудования, что приводит к более высокой стоимости ткани по сравнению с традиционной. В случае применения мультиаксиальных гибридных тканей необходима тщательная отработка технологии пропитки.

Известно, что композиционные материалы, полученные по инфузионным технологиям [10], имеют меньшую устойчивость к ударным и переменным нагрузкам по сравнению с композиционными материалами, полученными по препреговой технологии, по причине более высокого содержания связующего и его технологических свойств (низкой вязкости, продолжительного времени гелеобразования и т. д.), что приводит к увеличению площади повреждений [9].

Существует несколько подходов к решению данной проблемы. Например, использование в качестве армирующего наполнителя традиционных тканей (или плетенных 2D-форм) повышает устойчивость к ударным воздействиям по сравнению с композиционными материалами на основе жгутовых наполнителей или мультиаксиальных тканей, предотвращает рост трещин и сокращает площадь повреждений. Вторым значимым способом повышения устойчивости к ударным воздействиям композиционных материалов на основе инфузионных связующих является модифицирование низковязкой полимерной матрицы материалами из термопластов (например, полиамида или полисульфона) в виде порошков, нетканых материалов или введение тонких жгутов из термопластов в текстильную преформу [9].

Для улучшения характеристик композиционных материалов на основе инфузионных связующих и мультиаксиальных тканей могут быть применены биндеры [11]. Введение биндера возможно между слоями ткани или путем предварительного нанесения на волокно. Применение биндера повышает стабильность текстильной заготовки, однако препятствует смещению слоев в процессе драпировки ткани.

Несмотря на недостатки инфузионных связующих, основными технологиями, по которым перерабатываются мультиаксиальные ткани для изделий авиационной техники, остаются инфузионные. Следовательно, к подобным композиционным материалам предъявляются дополнительные специфические требования – возможность изготовления конструкций большой кривизны и быстрый набор толщины детали при послойной выкладке.

Особенностью инфузионной технологии переработки мультиаксиальных тканей является возможность придания нужной формы армирующему наполнителю в «сухом» виде без появления складок и заломов, которые могли бы повлиять на механические свойства композиционных материалов. Однако во время драпировки мультиаксиальных тканей может происходить смещение слоев таким образом, что в результате могут измениться их ориентация и поверхностная плотность. Подобные изменения следует учитывать на этапе проектирования конструкции [9].

### **Применение углеродных мультиаксиальных тканей для изделий авиационной техники**

В авиации мультиаксиальные ткани применяются для изготовления корпусов самолетов и вертолетов, несущих и рулевых винтов вертолетов, крыльев, обтекателей и пассажирских сидений [4].

Удачными примерами применения мультиаксиальных тканей в авиации являются конструкции заднего гермошпангоута самолета Airbus A380 (рис. 6) и двери грузового отсека самолета A400M (рис. 7).



Рис. 6. Размещение преформы из мультиаксиальной углеродной ткани на оснастке при изготовлении заднего гермошпангоута самолета A380 [9]

Впервые задний гермошпангоут из композиционного материала с полимерной матрицей был изготовлен для самолета Airbus A340-500/600. В конструкции самолета A340 применены препрег на основе традиционной ткани и ручная выкладка, в конструкции следующего поколения самолетов – мультиаксиальные ткани из углеродного волокна, а уже для самолета A380 изготовлена одна из самых крупных деталей на основе мультиаксиальной ткани в изделиях авиационной техники – задний гермошпангоут, который представляет собой несущую конструкцию в виде куполообразной перегородки с ребрами жесткости.

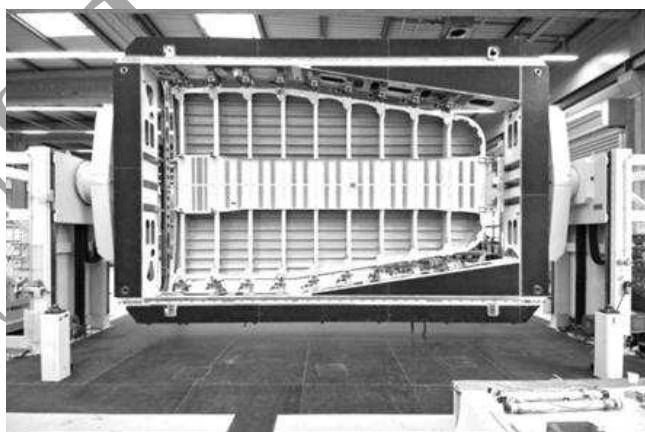


Рис. 7. Производство задней двери грузового отсека самолета Airbus A400M [9]

Преформу для этой детали изготавливают на основе мультиаксиальных прошивных тканей с ориентацией слоев 0° (верхний слой) и 90° (нижний слой) из высокомодульных углеродных волокон номиналом 6K и 12K фирмы Teijin Carbon America, Inc. Ткани производит подразделение немецкой компании Saertex USA LLC. Технология изготовления гермошпангоута разработана кооперацией Airbus, European Aeronautic Defense and Space Co (EADS) Innovation Works (в настоящее время Airbus Group), Saertex GmbH и KSL Keilmann GmbH [12]. Ткань изготавливается на оборудовании марки

Liba (в настоящее время – Karl Mayer) [13]. Шесть полотен ткани шириной 1270 мм сшиваются на портальной швейной машине слепой строчкой, с перекрытием 25 мм, образуя единое полотнище шириной 7 м и длиной 7,4 м. Пропитка преформы осуществляется по технологии RFI с применением пленки связующего CYCOM 977-2. Шесть полотнищ ткани помещаются на пленку связующего, размещенную на стальной формообразующей оснастке. На преформу помещаются слои углепрепрега для усиления отдельных участков конструкции, после чего осуществляется первый этап отверждения. К отвержденной в автоклаве конструкции толщиной 3 мм присоединяются стрингеры в количестве 15 шт., помещаются два слоя стеклопрепрега по периметру детали, после чего осуществляется окончательное формование в автоклаве. Готовая перегородка размером 6,2×5,5 м имеет массу ~240 кг [9, 14].

Задняя верхняя грузовая дверь военно-транспортной модификации самолета Airbus A400M имеет размеры 7 м в длину и 4 м в ширину и изготавливается на основе углеродной мультиаксиальной ткани с дополнительным усилением односторонней тканью Hexcel [15]. Конструкцию изготавливают по безавтоклавной технологии [16] – по технологии вакуумной инфузии VAP (Vacuum Assisted Process), разработанной фирмами EADS Military Air Systems (Airbus Group) и Premium Aerotec [17], с последующим отверждением в печи. Преформу из нескольких полотен мультиаксиальной ткани производства компании Saertex с ориентацией слоев 0°/90° и ±45° выкладывают на композиционную оснастку, на нее помещают подготовленные интегральные стрингеры в количестве 16 шт. Стрингеры также изготавливают из комбинации мультиаксиальной ткани Saertex и односторонней ткани Hexcel. Для того чтобы стрингеры сохраняли форму при выкладке, часть тканей дублируют полиамидной вуалью, которая позволяет удерживать форму стрингеров при нагревании во время сборки. Пропитку преформы осуществляют связующим PTM-6 Hexcel, после чего следуют вакуумирование и отверждение в печи. В результате применения данной технологии достигается экономия порядка 3000 крепежных элементов, которые потребовались бы для крепления стрингеров к внешней обшивке, что значительно сказывается на трудозатратах, времени выполнения и стоимости работ, а также на увеличении весовых характеристик изделия [9, 18].

По технологии VAP на основе углеродных мультиаксиальных тканей и эпоксидных связующих фирма Premium Aerotec производит также некоторые другие детали для изделий авиационной техники.

### **Мировые производители мультиаксиальных тканей для изделий авиационной техники**

Разработкой и производством мультиаксиальных тканей занимаются многие ведущие компании, специализирующиеся на армирующих наполнителях для композиционных материалов, такие как A&P Technology (США) [19], Hexcel Corporation (США) (линейка мультиаксиальных тканей HiMax™) [20], Zoltek (США) [21], SGL Carbon (Германия) [22], PGTEX (Китай) [7].

Selcom SRL Multiaxial Technology (Италия) [8] – ведущая компания, специализирующаяся на производстве мультиаксиальных тканей из углеродных, арамидных, стеклянных, базальтовых и других волокон для применения в композиционных материалах. Имея 30-летний опыт изготовления традиционного текстиля, с 1992 г. компания переориентировалась на производство высококачественных технических стеклотканей для промышленного применения. На мощностях компании была запущена первая в Италии промышленная линия для производства мультиаксиальных тканей. К 2012 г. производство расширилось до 9 линий с мощностью 2500 т – по стеклоткани и 50 т – по углеродной ткани. К 2017–2018 гг. компания вышла на мощность 3800 т – по стеклотканям, 300 т – по углектаням и 100 т – по тканям на основе других волокон. В настоящее время производство осуществляется на 14 линиях.

Ткани компании Selcom применяются в качестве наполнителей для композиционных материалов в автомобилестроении, строительстве, ветроэнергетике, производстве спортивного инвентаря, средств индивидуальной защиты, судостроении и т. д. Ткани производятся с поверхностной плотностью от 50 до 1200 г/м<sup>2</sup> (для углеродных тканей) и от 200 до 3000 г/м<sup>2</sup> (для стеклотканей) и шириной от 1270 до 2540 мм или могут быть порезаны на ленты.

В ассортименте компании имеются углеродные мультиаксиальные ткани, предназначенные для применения в аэрокосмической промышленности, которые могут быть изготовлены из волокон с различным аппретом (ненасыщенный полиэфирный, винилэфирный, эпоксидный, полиуретановый, полипропиленовый) и с различной поверхностной плотностью: от 50 до 1200 г/м<sup>2</sup> – для биаксиальных тканей, от 225 до 900 г/м<sup>2</sup> – для триаксиальных тканей и от 300 до 800 г/м<sup>2</sup> – для квадроаксиальных тканей.

Мультиаксиальные ткани компании Selcom могут быть выпущены с дополнительной обработкой:

- комбинированы слоями нетканого материала (10–100 г/м<sup>2</sup>) или матом из штапельного волокна (50–450 г/м<sup>2</sup>);
- порошковым покрытием из различных материалов;
- эпоксидным клейким покрытием.

Группа компаний Saertex (Германия), основанная в 1982 г., начала свое развитие с производства технического текстиля – прошивных мультиаксиальных тканей для применения в качестве армирующих наполнителей. С 1990 г. компания производит ткани на основе углеродных волокон. В настоящее время в состав компании Saertex Group входят 14 производственных предприятий, расположенных в 9 странах: ЮАР, США, Франция, Индия, Германия, Португалия, Китай, Бразилия и Турция. Материалы, производимые на предприятиях компании Saertex, широко применяются при конструировании ветрогенераторов, в судостроительной, авиакосмической промышленности и автомобилестроении. Компания предлагает ткани под марками SAERTEX и SAERTOW.

В ассортименте компании Saertex представлено более 3000 вариантов прошивных мультиаксиальных тканей SAERTEX, получаемых на основе различных стеклянных, углеродных и арамидных волокон, в широком диапазоне поверхностных плотностей (до 4000 г/м<sup>2</sup>), с различными углами ориентации (от -22,5° до +22,5°) и максимальной шириной 3810 мм. Стандартные односторонние ткани SAERTEX имеют ориентацию слоя 0° или 90°, биаксиальные 0°/90° или ±45°, триаксиальные 0°/±45° или 90°/±45°, квадроаксиальные 0°/±45°/90°. Армирующие наполнители SAERTEX совместимы со многими типами связующих – эпоксидными, полиэфирными, винилэфирными, полиуретановыми, полипропиленовыми, полиамидными и др. Для изготовления тканей применяется углеродное волокно Panex 35 фирмы Zoltek.

Из мультиаксиальных тканей компании Saertex изготавливают такие конструктивные элементы летательных аппаратов, как стрингеры, обтекатели, перегородки, элементы конструкции крыла. В 2020 г. компания Saertex подписала 10-летний контракт с компанией Safran Nacelles [23], согласно которому компания Saertex будет поставлять мультиаксиальные ткани из углеродного волокна для изготовления на их основе по инфузионной технологии мотогондолы двигателей для различных самолетов.

Компания Chomarat (Франция) [24], основанная в 1898 г., в настоящее время осуществляет свою деятельность на четырех производственных площадках во Франции, Тунисе, США и Китае.

В ассортименте компании представлено большое количество традиционных тканей, плетеных преформ, эстетических тканей, выполненных на основе углеродных волокон ведущих мировых производителей. В линейке тканей C-Ply™ представлены мультиаксиальные ткани из углеродных волокон с поверхностной плотностью от 50 до 600 г/м<sup>2</sup>. Ткани изготавливают из волокон номиналом 12K, 24K, 48K и 50K, высокопрочных, среднемодульных и высокомодульных – например, марок Toray T700S 12K, T700SC 12K, T700SC 24K, Zoltek Panex 35 50K и Mitsubishi TRW40 50K. Ткани компании Chomarat применяются для основных и второстепенных конструкций летательных аппаратов, а также для деталей интерьера самолетов. Мультиаксиальные ткани востребованы для изготовления деталей сложной кривизны.

На мультиаксиальные ткани компании Chomarat при необходимости возможно нанесение эпоксидного порошкового покрытия с плотностью от 5 до 30 г/м<sup>2</sup> (с одной или двух сторон) и покрытий из вулней (полиэфир, стекло и т. д.).

Компания VX Aerospace [25] применяет мультиаксиальные ткани производства компании Chomarat North America для дрона VX-1 KittyHawk в конструкции крыла, горизонтальных стабилизаторов, вертикального киля и рулевых поверхностей [26].

Компания Sigmatex (Великобритания) [27], основанная в 1986 г., до настоящего времени занимается разработкой и производством армирующих наполнителей для композиционных материалов из углеродных волокон, в том числе стандартных 2D-тканей, 3D-форм, текстильных форм из плоских жгутов, односторонних и мультиаксиальных тканей.

Мультиаксиальные ткани из высокопрочных и среднемодульных волокон производятся компанией Sigmatex в широком ассортименте с поверхностной плотностью слоев от 50 г/м<sup>2</sup> и поверхностной плотностью тканей от 100 до 2000 г/м<sup>2</sup>. Возможно изготовление тканей из 9 слоев с различной ориентацией. Максимальная ширина тканей 2540 мм.

Один из мировых лидеров в производстве углеродного волокна – компания Teijin Ltd (Япония) начала свою деятельность в 1934 г. с производства синтетических волокон. Исследованиями в области углеродных волокон занимается с 1969 г., а выпуском таких волокон – с 1972 г. С 1975 г. компания выпускала углеродное волокно под маркой Besfight®, которое в 2006 г. переименовано в Tenax®. Углеродное волокно Tenax применяется для производства изделий в авиационно-космической отрасли с 1987 г. В настоящее время углеволокнистая продукция компании производится на заводах в Японии, Германии и США.

Одним из основных направлений деятельности компании Tenax является производство армирующих наполнителей для композиционных материалов (Dry Reinforcements Tenax®) [28], применяемых в авиакосмической отрасли, в виде различных текстильных форм, которые позволяют достичь высоких механических свойств в композиционных материалах, при этом возможно изготовление изделий сложной кривизны. Данная линейка наполнителей включает стандартные (Tenax® Dry Reinforcements Woven Fabrics – DRWF) и мультиаксиальные ткани (Tenax® Dry Reinforcements Non-Crimp Fabrics – DRNF). Мультиаксиальные ткани изготавливают, в частности, из углеродных волокон марок Tenax®-E HTS45 E23 12K и Tenax®-E IMS65 E23 24K. Возможно изготовление таких тканей с количеством слоев до 7 с поверхностной плотностью слоя от 80 г/м<sup>2</sup>. Максимальная ширина тканей 2540 мм. Кроме того, ткани могут быть порезаны на полотна.

Мультиаксиальные ткани Tenax DRNF применены в конструкции интерцептора крыла самолета Airbus A320neo (рис. 8), изготовленного по технологии RTM. Ткани специально разработаны для процессов инфузии и RTM и в конструкции интерцептора крыла используются в качестве заполнителей полостей.



Рис. 8. Интерцептор крыла самолета Airbus A320neo [29]

Дальнейшее расширение применения композиционных материалов на основе углеродных тканей для изделий авиационной техники возможно интенсифицировать при условии снижения стоимости материалов и технологий их переработки по сравнению с существующими препрессовыми технологиями пропитки и автоклавного формования [30]. Мультиаксиальные ткани могут получить преимущества с увеличением их доли в конструкциях изделий авиационной техники в случае применения высокоавтоматизированных производственных линий (для резки, выкладки и т. д.), а также при решении проблемы устойчивости к повреждениям композиционных материалов на основе инфузионных связующих – например, путем модификации мультиаксиальных тканей термопластами в виде порошков, нетканых материалов, жгутов и т. п. При этом необходимо учитывать следующие факторы:

- снижение подвижности слоев относительно друг друга в мультиаксиальных тканях при введении частиц термопласта;
- возможность вымывания/растворения частиц термопласта в процессе инфузии;
- возможное поглощение влаги гидрофильтральными частицами термопласта, что приведет к снижению эксплуатационных характеристик композиционных материалов при высоких температурах и влажности.

### Заключения

Анализ ассортимента и областей применения мультиаксиальных тканей, выпускаемых ведущими мировыми производителями, показал, что в настоящее время аэрокосмическая область не является основной областью применения мультиаксиальных тканей из углеродных волокон. Однако в некоторых конструкциях изделий авиационной техники, таких как задний гермошпангоут самолета Airbus A380 и дверь грузового отсека самолета Airbus A400M, подобные ткани находят применение.

Мультиаксиальные ткани для изделий авиационной техники перерабатываются в углепластики преимущественно по технологиям вакуумной инфузии, что требует тщательного проектирования и точного расчета материала и конструкции, а также отработки технологии пропитки и отверждения с целью нивелировать недостатки композиционных материалов на основе инфузионных связующих и в максимальной степени реализовать механические свойства углеродных волокон в конструкции.

### Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексашин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.

2. Ferreira L.M. Study of the behaviour of non-crimp fabric laminates by 3D finite element models: PhD Dissertation. Sevilla: Universidad De Sevilla, 2012. URL: [https://www.researchgate.net/figure/The-AIRBUS-A380-aircraft-composite-applications-wwwairbuscom\\_fig1\\_303144941](https://www.researchgate.net/figure/The-AIRBUS-A380-aircraft-composite-applications-wwwairbuscom_fig1_303144941) (дата обращения: 25.02.2021).
3. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
4. Infrared Thermography in the Evaluation of Aerospace Composite Materials / ed. C. Meola, S. Boccardi, G.M. Carlomagno. Woodhead Publishing Ltd., 2015. 180 p.
5. Григорьев М.М., Коган Д.И., Твердая О.Н., Панина Н.Н. Особенности изготовления ПКМ методом RFI // Труды ВИАМ. 2013. № 4. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.02.2021).
6. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
7. Composite Reinforcement Fabric // PGTEX. URL: <http://pgtex.cn/20170324.pdf> (дата обращения: 29.07.2020).
8. Multiaxial – Non Crimp Fabrics (NCFs) for Aerospace // Selcom. Multiaxial Technology. URL: <https://www.multiaxialfabrics.com/sectors-aerospace-applications/?lang=en> (дата обращения: 12.02.2021).
9. Non-Crimp Fabric Composites: Manufacturing, Properties and Applications / ed. S.V. Lomov. Woodhead Publishing Ltd., 2011. 544 p.
10. Душин М.И., Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Коротков И.А. Некоторые особенности жидкостного формования полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2017. № 2 (50). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-8-8.
11. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Терехов И.В., Донецкий К.И. Термореактивные связующие и полимерные биндеры для полимерных композиционных материалов, получаемых методом вакуумной инфузии (обзор) // Пластические массы. 2018. № 1–2. С. 57–64.
12. Pressure bulkhead for the Airbus A380 // KSL. URL: <http://www.ksl-lorsch.de/en/projects/pressure-bulkhead-for-the-airbus-a380> (дата обращения: 12.02.2021).
13. Composite machines for multiaxial textiles // KARL MAYER. URL: <https://www.karlmayer.com/en/products/technical-textiles/composite-machines/composite-machines-for-producing-multiaxial-structures> (дата обращения: 12.02.2021).
14. Black S. An Elegant Solution For A Big Composite Part // Composites World. URL: <https://www.compositesworld.com/articles/an-elegant-solution-for-a-big-composite-part> (дата обращения: 12.02.2021).
15. Unidirectional Fabrics // HEXCEL. URL: <https://www.hexcel.com/Products/Fabrics-Reinforcements/Unidirectional-Fabrics> (дата обращения: 12.02.2021).
16. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н., Усачева М.Н. Композиционные материалы для безавтоклавной технологии (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 3 (63). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-37-48.
17. Premium AEROTEC supplies around 70 percent of all A400M fuselage structures // Premium AEROTEC. URL: <https://www.premium-aerotec.com/en/media/press-releases/premium-aerotec-supplies-around-70-percent-of-all-a400m-fuselage-structures/> (дата обращения: 12.02.2021).
18. Black S. A400M cargo door: Out of the autoclave // Composites World. URL: <https://www.compositesworld.com/articles/inside-manufacturing-a400m-cargo-door-out-of-the-autoclave> (дата обращения: 11.03.2021).
19. QISO® Braided Triaxial Fabric // A&P Technology. URL: <https://www.braider.com/Products/QISO-Braided-Triaxial-Fabric.aspx> (дата обращения: 25.02.2021).
20. HiMax™ Carbon Multiaxials // HEXCEL. URL: <https://www.hexcel.com/Products/Fabrics-Reinforcements/HiMax-Carbon-Multiaxials> (дата обращения: 12.02.2021).

21. ZOLTEK PX35 Multi-Directional Fabric. 2018. 16 р. URL: [https://zoltek.com/wp-content/uploads/2018/02/2018\\_PX35-Brochure\\_FINAL.pdf](https://zoltek.com/wp-content/uploads/2018/02/2018_PX35-Brochure_FINAL.pdf) (дата обращения: 12.02.2021).
22. SIGRATEX® non-crimp textiles // The Drapables: our textile materials made from carbon, glass and aramide fibers. Meitingen: SGL Technologies GmbH, 2020. Р. 8–11. URL: <https://www.sglcarbon.com/pdf/SGL-Brochure-The-Drapables-EN.pdf> (дата обращения: 12.02.2021).
23. Acoustics & composites // Safran Nacelles. URL: <https://www.safran-nacelles.com/innovation-0#2-1> (дата обращения: 25.02.2021).
24. C-PLY™ // Chomarat. URL: <https://composites.chomarat.com/en/brand/c-ply/> (дата обращения: 25.02.2021).
25. Kitty Hawk – Our Blended Wing Aircraft // VX Aerospace. URL: <https://www.vxaerospace.com/vxaerospaceproducts> (дата обращения: 25.02.2021).
26. Gardiner G. VX Aerospace: Small company, big performance // Composite World. URL: <https://www.compositesworld.com/articles/vx-aerospace-small-company-big-performance-> (дата обращения: 18.02.2021).
27. Multiaxial Fabrics // Sigmatex. Material Innovation. URL: <https://www.sigmatex.com/multiaxial-fabrics> (дата обращения: 18.02.2021).
28. Сухие наполнители Tenax® Dry Reinforcements // TEIJIN LIMITED. URL: <https://www.teijincarbon.com/ru/produkcija/kompozity-tenaxr/tenaxr-dry-reinforcements> (дата обращения: 18.02.2021).
29. Tenax® Non-Crimp Fabrics and Tenax® Braided Fibers qualified for Airbus A320neo Spoilers // TEIJIN LIMITED. URL: [https://www.teijin.com/news/2020/07/21/20200721\\_01.pdf](https://www.teijin.com/news/2020/07/21/20200721_01.pdf) (дата обращения: 14.10.2020).
30. Сидорина А.И., Сафонов А.М., Кузевич К.Е., Клименко О.Н. Углеродные ткани для изделий авиационной техники // Труды ВИАМ. 2020. № 12 (94). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58.

УДК 678.8

*П.Н. Тимошков<sup>1</sup>, В.А. Гончаров<sup>1</sup>, М.Н. Усачева<sup>1</sup>, А.В. Хрульков<sup>1</sup>*

**РАЗВИТИЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ВЫКЛАДКИ:  
ОТ ИСТОКОВ ДО НАШИХ ДНЕЙ (обзор)  
Часть 2. Автоматизированная выкладка волокон (AFP)\***

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-117-127

*Автоматизированная выкладка волокон (automated fiber placement – AFP) – одна из основных технологий, в настоящее время используемая для производства современных композиционных материалов из узких жгутов препрега шириной 3,2; 6,35 и 12,7 мм, которые обычно укладываются в одной последовательности с помощью специальной головки. Метод AFP позволяет выкладывать детали сложной геометрической формы. Во второй части статьи рассмотрено развитие технологии AFP – от возникновения метода до настоящего времени, дано описание процесса выкладки, а также современного оборудования, представленного на рынке.*

**Ключевые слова:** автоматизированная выкладка волокон (automated fiber placement – AFP), полимерные композиционные материалы (ПКМ), оборудование, препрег, аддитивные технологии.

P.N. Timoshkov<sup>1</sup>, V.A. Goncharov<sup>1</sup>, M.N. Usacheva<sup>1</sup>, A.V. Khrulkov<sup>1</sup>

**THE DEVELOPMENT OF AUTOMATED LAYING:  
FROM THE BEGINNING TO OUR DAYS (review)  
Part 2. Automated Fiber Placement (AFP)**

Automated Fiber Placement is one of the main technologies used today for manufacturing of modern composite materials from narrow bundles of 3.2; 6.35 and 12.7 mm wide, which are usually stacked in one sequence using a special head. AFP allows you to lay out parts with complex geometry. The second part considers the development of technology from its origination to the present day and provides the description of the laying process and modern equipment on the market.

**Keywords:** automated fiber placement (APF), polymer composite materials (PCM), equipment, prepreg, additive technology.

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

### Введение

Автоматизация производства имеет решающее значение для повышения производительности, снижения затрат, сокращения отходов и увеличения повторяемости. Автоматизация в аэрокосмической промышленности внедряется крупными производителями оригинального оборудования, чтобы удовлетворить растущие потребности использования машин для автоматической выкладки [1–5].

Автоматизированная выкладка волокон (automated fiber placement – AFP) похожа на автоматизированную выкладку лент (automated tape laying – ATL), но в технологии AFP используется узкая полоска препрега, которая проходит через основание головки установки [6].

\* Часть 1 – см. «Авиационные материалы и технологии», № 2 (63), 2021.

Система AFP автоматически размещает несколько отдельных предварительно пропитанных жгутов на форме с высокой скоростью, используя головку с числовым программным управлением (ЧПУ) для распределения, зажима, обрезки и перезапуска каждого жгута во время его размещения на форме. Минимальная длина реза (самая меньшая длина, которую может укладывать машина) является важным фактором, определяющим форму слоя. Головка для выкладки волокна может быть прикреплена к существующей системе, дооснащена машиной для намотки волокон или поставляется как индивидуальная система [7].

### Описание технологии AFP

Системы AFP отличаются от систем ATL шириной укладываемого материала (типичная ширина материала для систем AFP 3,2; 6,35 и 12,7 мм), однако по технологии AFP обычно укладывают несколько жгутов в одной последовательности, называемых полосами. Затем лента движется по определенной последовательной траектории, образуя слои. В настоящее время установка AFP может выполнять до 32 параллельных выкладок (при необходимости 8, 16, 24, 32) с линейной скоростью до 1 м/с (рис. 1) [8]. Система также имеет более высокое ускорение по линейным осям с типичными значениями  $\sim 2 \text{ м/с}^2$ . Скорости вращения и ускорения зависят от компании-производителя машины, и поэтому не указываются. Однако следует отметить, что скорости вращения и ускорения могут иметь большое влияние на производительность выкладки сложных деталей и, следовательно, более актуальны для системы AFP, чем для системы ATL. Ширина и количество выложенных жгутов в значительной степени зависят от сложности и локальной геометрической формы участка, на который будет выкладываться материал, поэтому его ширина и количество жгутов влияют на производительность.

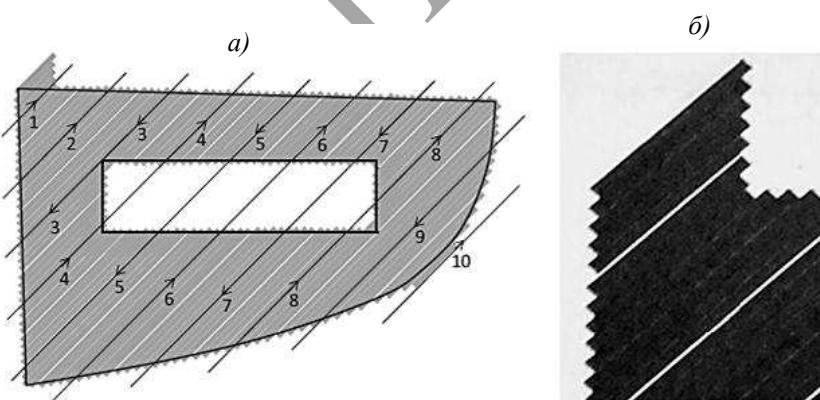


Рис. 1. Пример последовательности выкладки по технологии AFP (а) и типичные схемы резки с минимальной длиной укладки (б) [9]

В системе AFP несколько жгутов подаются из шпульников, расположенных на головке установки или рядом с ней. Количество жгутов зависит от требований к ширине детали и может составлять от 1, 2, 8, 16, 24 до одновременно размещенных 32 шт.

Каждый жгут обычно приводится в движение индивидуально и может быть зажат, разрезан или перезапущен во время производства [8, 10]. Это дает возможность доставлять каждую ленточку с индивидуальной скоростью, позволяя укладывать полотно сложной геометрической формы, когда важным является управление процессом (например, в таких конструкциях, как секции фюзеляжа с прорезями для окон

или обшивки крыльев). Хотя изначально управление процессом было задумано для улучшения выкладки на поверхностях двойной кривизны [11], индивидуальное управление может повысить производительность и снизить уровень потерь материалов [12]. Важным моментом является величина зазора между ленточками, которая намного больше, чем для ATL-технологии, и обычно зависит от управления процессом. Это может отрицательно сказаться на механических характеристиках и часто компенсируется поперечным смещением последующих слоев на половину ширины жгута.

Процесс AFP можно разделить на четыре важных этапа [13]:

- подача образца материала и планирование траектории размещения;
- нагрев материала;
- приложение давления;
- уплотнение материала на поверхности формы.

Производительность процесса AFP меньше, чем у технологии ATL, поскольку технология ATL обычно используется для выкладки более сложных деталей. Например, производительность сборки сложной секции фюзеляжа составляет 8,6 кг/ч, что приблизительно вдвое меньше нынешних показателей процесса ATL. Во время выкладки по технологии AFP натяжение жгутов на головке установки пре-небрежимо мало или контролируется на очень низком уровне, чтобы обеспечить выкладку на выпуклые формы и элементы. Композиционный материал для выкладки по AFP-технологии может быть в виде пропитанного жгута или ленты из препрега. Ленты дороже пропитанных жгутов, но потенциально имеют преимущества по производительности, надежности и качеству продукции. Лента с прорезями или пропитанные жгуты обычно наматывают на картонные бобины и поставляют с промежуточной пленкой для уменьшения липкости и трения при подаче материала. Небольшой диаметр бобины может дополнительно обеспечить точный контроль натяжения во время разматывания [6].

В настоящее время доступны четыре различных конфигурации машины для AFP-технологии [14]:

1. Конфигурация намоточной платформы. Это исходная конфигурация машины, которая пользуется наибольшим спросом в настоящее время и идеальна для изготовления изделий в виде тел вращения без резкого изменения размера сечения.

2. Конфигурация с подвижной стойкой. Эта конфигурация машины стала популярной в последние годы, имеет обычно очень большой размер, что делает эту машину идеальной для изготовления крупных деталей с постепенным изменением кривизны, таких как обшивка крыльев.

3. Конфигурация высокой рамы с рельсами, в которой используется та же конфигурация, что и в машинах для ATL-технологии с головкой для процесса AFP, прикрепленной к оси Z машины, а шпуллярник для материала устанавливается либо на раме, либо на самой головке установки (рис. 2, а, в).

4. Конфигурация роботизированного устройства, в котором используется коммерчески доступная шарнирная роботизированная рука в качестве системы выкладки волокон. Этот тип системы AFP часто включает шпиндель инструмента с вращательным и/или линейным приводом. Большое количество степеней свободы таких систем позволяет производить самые разнообразные детали, но это происходит за счет реализации очень высоких требований к системе обратной связи и управления. Этот тип системы быстро внедряется в промышленность благодаря ее гибкости и постоянно снижающейся цене, а также повышающейся надежности промышленной робототехники (рис. 2, б, г).

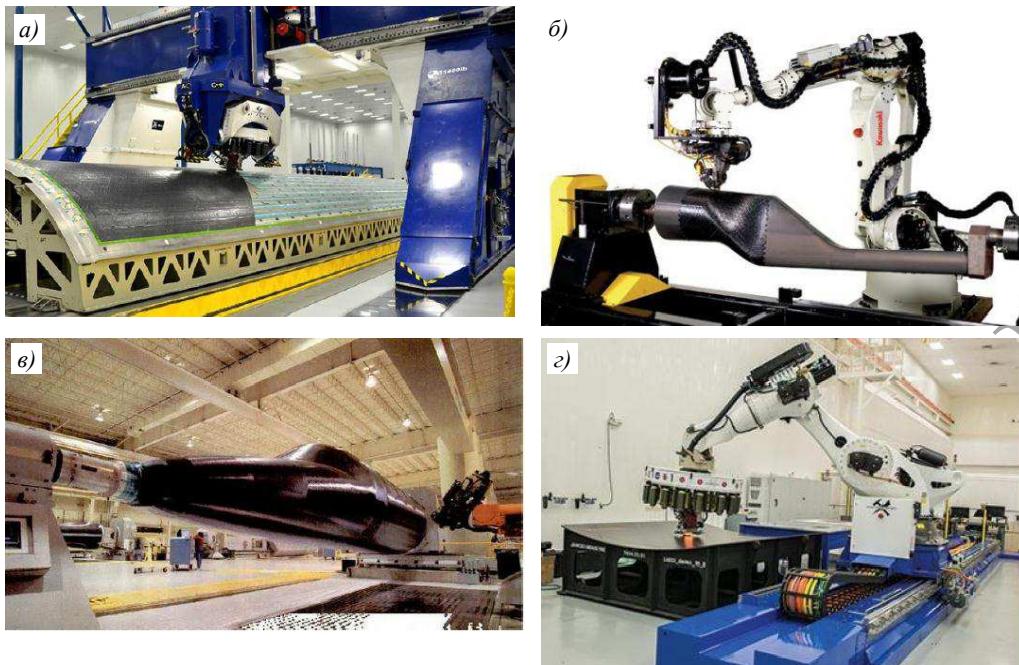


Рис. 2. Типы систем для технологии AFP: *а* – вертикальная с рамой [15]; *б* – роботизированная рука со съемной головкой [16]; *в* – горизонтальная с рамой [17]; *г* – роботизированная рука со съемной головкой на рельсах [18]

Метод AFP используется для изготовления изделий гораздо более сложной геометрической формы, что связано с укладыванием узких жгутов, которые можно направлять по резко изогнутым поверхностям, тогда как более широкие ленты невозможно размещать таким образом без изгиба некоторых волокон. При использовании установки с вращающимся инструментом или оправкой технология AFP больше напоминает намотку нитей, хотя использование жгутов, как правило, делает этот процесс более быстрым. В AFP-технологии некоторое количество жгутов препрега или лент с узкими прорезями подают в укладочные головки, которые выкладывают их для формирования непрерывного слоя препрега. Головка установки AFP может быть помещена на многоосный шарнирный рычаг, который перемещается вокруг формы, или может переноситься на раме. Жгуты могут быть уложены в любых заранее запрограммированных ориентациях и положениях, так что полимерный композиционный материал (ПКМ) может быть адаптирован для обеспечения параметров прочности и жесткости, требующихся проектировщикам в различных частях конструкции, при этом волокна выравниваются с учетом воздействия адгезионных сил. Материал выкладывается без натяжения и складок с точно определенным давлением. Головки установки могут выполнять все необходимые операции по резке и повторному запуску, а также уплотнение с помощью уплотнительных роликов. Контроль в установке AFP имеет много общего с компьютерным ЧПУ. Выполнение нескольких синхронных функций на высокой скорости требует точного программирования станка, чтобы гарантировать координацию резки, укладки и управления высокодинамичным реверсивным движением [19].

### Первоначальные разработки технологии AFP

В патенте [11] описывается система ATL, где подчеркивается проблема выкладки ленты на изогнутую поверхность, для решения которой создана система AFP (рис. 3), в которой укладочная головка имела возможность разрезать широкую ленту на кусочки шириной 3,2 мм, а затем выкладывать их с индивидуальной скоростью,

удерживая подающийся материал на головке. В действительности это привело бы к техническим ограничениям материала, времени простоя, и не ясно, были ли решены эти проблемы, но дальнейшее развитие этого процесса проследить не удалось.

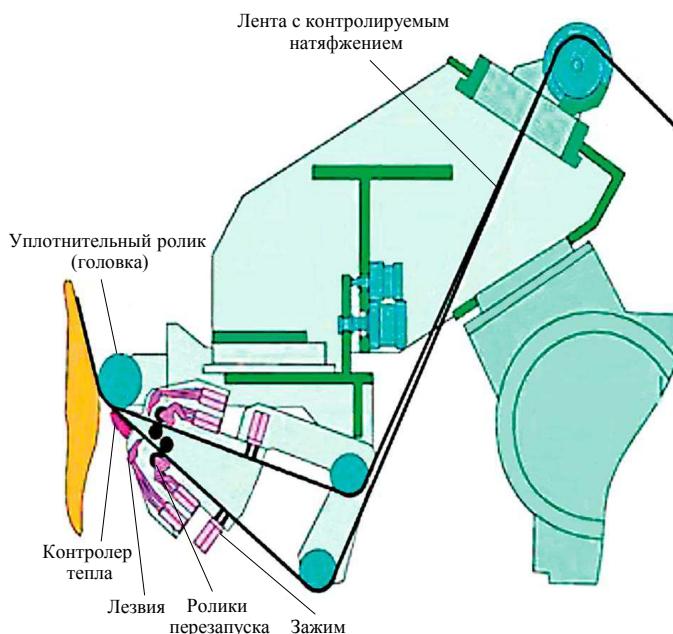


Рис. 3. Схематическое изображение машины для технологии AFP [20]

#### **Развитие технологии AFP в 1990-х гг.**

Системы AFP были коммерчески внедрены в конце 1980-х гг. и описаны в виде логической комбинации установки ATL и намотки волокон [21]. Некоторые разработки, примененные для технологии ATL, такие как конструкция роликов и направляющие устройства для подачи материала, включили в системы AFP, и они сразу стали доступны для коммерческой поставки.

В работе [22] преодолены ограничения, установленные в патente [11], – сохранена лента с разрезами на отдельных бобинах, которые также приводились в действие индивидуально. Далее в работе [23] продемонстрирован другой тип машины AFP вместе с системой автономного программирования, которое необходимо для повышения производительности установки AFP, поскольку эта система напрямую влияет на продолжительность процесса производства. Система машины AFP контролировала скорость выкладки, давление, температуру и натяжение ленты. Показано также, что при скорости выкладки 7 м/мин производительность составляет 5 кг/ч, что сопоставимо с аналогичной характеристикой для установки ATL.

В работе [24] продемонстрирована система AFP, в которой использованы охлаждаемые шпульярники для уменьшения липкости препрега [25], что обеспечивало беспрепятственное удаление шпuleй и повышенную надежность выкладки. Кроме того, оценена прочность на сжатие после удара пластиков, произведенных по технологии AFP и ручным формированием, и показано, что механические свойства этих пластиков сопоставимы.

Технические вопросы, которые оставались к тому времени нерешенными, – это величина натяжения жгутов, а также надежность, производительность и точность выкладки. Обычно жгуты доставлялись к головке по очень сложному пути, что могло увеличить их натяжение и повлиять на надежность выкладки. Точность выкладки очень

важна для технологии AFP, поскольку применение узкой полосы жгутов может привести к образованию зазоров между материалом, что повлияет на механические характеристики полученного пластика. Однако этот вопрос тогда не был изучен подробно, хотя более поздние исследования показали значительное влияние точности выкладки на механические характеристики [26–28].

Для повышения производительности разработали систему AFP [29], которая может выполнять до 24 движений за один прием, далее [30] повысили надежность, например, заменив материал и ширину волокон. Более надежная выкладка изделий со сложной геометрической формой достигается за счет выкладки волокон по криволинейной траектории. Вскоре стало понятно, что возможность выкладывать материал с изогнутыми волокнами дает дополнительную свободу при проектировании и позволяет потенциально улучшить механические характеристики пластиков. Из-за меньшей ширины отдельных волокон, которые использовались для систем AFP, можно было добиться меньших радиусов поворота, чем для систем ATL.

Некоторые очень интересные результаты для промышленного применения показаны в работе [31], где сообщалось о процессе разработки детали сложной конструкции, которая изначально изготавливала с помощью ручной выкладки, но ее производство с использованием систем AFP дало возможность снизить потери материала с 62 до 6 %, а производительность повысить на 450 % при выкладке одной полосы шириной 12,7 мм. Однако, чтобы улучшить выкладку материала, поверхностная плотность была увеличена в 2 раза, что привело к сокращению времени простоя и дальнейшему повышению производительности. Этот результат был подтвержден в работе [32], в которой сообщалось о снижении затрат на 43 % по сравнению с ручной выкладкой.

Хотя преимущества установок AFP для сложных укладок были успешно продемонстрированы, процесс все еще был недостаточно продуктивным, чтобы быстро компенсировать первоначальный капитальный взнос. Ограничениями теперь стали доступность, надежность процесса и производительность. Кроме того, разработка систем AFP в этот период совпала с появлением термопластичных композитов для применения в аэрокосмических конструкциях, и значительные исследовательские усилия были направлены на разработку систем AFP для выкладки термопластов. Это было вызвано необходимостью изготовления больших космических кораблей и подводных лодок, диаметр деталей для которых превышал диаметр большинства автоклавов, и требовалась термообработка на месте их изготовления для снижения термических остаточных напряжений [33]. Обсуждался также вопрос о том, что основным ограничивающим фактором для выкладки термопласта была продолжительность, необходимая для нагрева материала выше его точки плавления [34]. Таким образом, максимальная скорость выкладки была ограничена, при этом сообщалось о скоростях от 3,6 [35] до 5 м/мин [36], что приводило к значительно более низкой производительности выкладки, чем у термореактивных материалов.

### **Развитие технологии AFP с 2000-х гг. по настоящее время**

На надежности технологического процесса отрицательно сказываются ошибки при сращивании концов жгутов на конце бобины, а также оборвавшиеся жгуты и замена материала, что приводит к незапланированным простоям и снижению производительности. В патенте [37] представлена автоматизированная система для соединения жгутов, что повышает производительность за счет сокращения времени простоя при заправке материала. В работе [38] также показана автоматизированная система для обнаружения ошибок выкладки, которая повышает производительность за счет сокращения времени на контроль качества после выкладки слоя. Для повышения уровня

липкости и дальнейшей минимизации ошибок выкладки введен инфракрасный нагрев термореактивной ленты [39], чтобы обеспечить более быстрый нагрев и более высокие температуры выкладки. Кроме того, в патенте [40] представлена система для быстрой замены укладочных головок и инструментов с поддержанием второй укладочной головки, готовой к непосредственной выкладке, что привело к сокращению времени простоя системы. Выкладка материала также улучшена благодаря использованию систем, которые либо уменьшают длину подачи, либо сводят к минимуму количество перенаправлений и скручиваний с использованием соответствующих направляющих систем [41].

Несмотря на повышение производительности и надежности, некоторые технические проблемы остались: капитальные затраты были все еще высокими по сравнению с другими методами производства, а автономное программирование все еще не было оптимизировано, хотя выкладка изогнутых лент на форму и контроль выкладки по технологии AFP в настоящее время является областью актуальных исследований [42]. Возможность автоматизированного производства несимметричных слоистых ПКМ, которые могут иметь локально изменяющуюся ориентацию волокон, делает метод AFP ведущей технологией для будущих разработок в области интеллектуальных и специализированных структур и их применения.

Наконец, метод AFP в настоящее время разработан для препрегов с малой поверхностью плотностью, что ограничивает его использование в аэрокосмической сфере. Поскольку препреги в отраслях возобновляемой энергетики и др., как правило, имеют более высокую поверхностную плотность – до  $1600 \text{ г/м}^2$  и более, будущие системы AFP должны иметь возможность выкладывать эти материалы. Для решения этой проблемы требуются новые методы резки – возможно, будет применяться лазерная резка.

### **Оборудование для технологии AFP**

Основными производителями систем AFP являются компании Automated Dynamics (США), Accudyne (США), MAGCincinnati (США), Coriolis Composites (Франция), ElectroImpact (США), Foster Miller (США), Ingersoll (США), Mikrosam (Северная Македония) и MTorres (Испания). Компании Automated Dynamics, Accudyne, Coriolis Composites и ElectroImpact поставляют свои системы для промышленных роботов. Компании Cincinnati, Foster Miller, Ingersoll, Mikrosam и MTorres используют рамы колонного или горизонтального типа. Для роботизированных систем выкладки обычно требуются меньшие начальные капитальные вложения, и они могут лучше адаптироваться для конкретных приложений. Такие системы выкладки обеспечивают повышенную общую производительность и надежность за счет обработки большего количества ленточек в головной части установки.

Компания Coriolis Composites производит машины для автоматизированной выкладки, которые легко адаптируются к выкладке деталей различной геометрической формы. Они позволяют производить сложные детали и подходят для промышленного применения, а также для исследовательских центров. Надежная конструкция отвечает требованиям серийного технического обслуживания, а высокий уровень производства обеспечивается высокими скоростями перемещения. Точность и однородность материала – основные критерии для авиационного рынка – гарантируются легкой маневренной головкой. Компания Coriolis Composites предлагает оборудование по доступной цене, которое сочетает качество, производительность и надежность. Машины поставляются с роботами Kuka Quantec или Comau последних поколений. Эти стандартные роботы обладают хорошей жесткостью и точностью в сочетании с высокой динамикой движения. Машина для размещения волокон состоит из размещающей головки, шейки и трубки для подачи волокон. Крепление обеспечивает все необходимые функции для

разматывания бобин на высокой скорости с низким натяжением и быстрые эргономичные загрузку и разгрузку бобин. Гибкие трубы индивидуально подают каждое волокно на форму, избегая при этом всех рисков скручивания или повреждения волокна при сохранении низкого напряжения [43].

Компания MAGCincinnati предлагает отдельное устройство Viper FPS для размещения волокон. Последняя модель Viper 6000 способна обрабатывать детали массой до ~86 тыс. кг. В этой модели предлагается независимое управление подачей, зажимом, обрезкой и запуском до 32 отдельных жгутов или разрезанной ленты. Это позволяет автоматически регулировать ширину полосы волокна, контролировать расположение волокон вокруг изменяющихся контуров деталей и конфигурацию проемов (двери, люки и т. д.). В настоящее время устройство Viper используется для производства секций фюзеляжа, обтекателей, воздуховодов и конусов сопел, а компанией Vought Aircraft Industries (США) – для задних секций фюзеляжа самолета Boeing 787 [7, 44].

Компания Camozzi Machine Tools (Италия) (до 2003 г. – Ingersoll Machine Tools, США) сосредоточилась исключительно на производстве машин для выкладки волокон и предлагает систему AFP, которая имеет семь основных осей, выкладку волокна до 32 индивидуально направленных жгутов, многоосевое управление с ЧПУ Siemens 840D и систему композитного программирования. Ассортимент продукции компании Camozzi включает вертикальные портальные станки со стационарным инструментом для выкладки и горизонтальные станки с трехмерными деталями, изготовленными на опалубочных инструментах, поддерживаемых между центрами. Другими особенностями установки являются: быстрая замена катушек с волокном, а также модуля головки или шпульярника, ширина ленточек – от 3,18 до 25,4 мм, поддержка инструментов массой до 115 т и собственный интерфейс Composite Work Bench. Машина для выкладки волокна Mongoose H3 с использованием 32 жгутов шириной 12,7 мм может укладывать до 8000 футов<sup>2</sup>/ч углеродного волокна при скорости 30 м/мин [7, 45].

В основе технологии компании ElectroImpact (США) – анализ волокна и процессы его размещения с оценкой способности быстро и эффективно производить детали. Обнаруженные компанией особенности выкладки волокна позволили сформировать бизнес-план и привели к тому, что она сосредоточила свое внимание исключительно на размещении волокон. Компания создала две машины системы AFP с тремя модульными головками разного размера: 12,7×304,8; 6,35×304,8 и 76,2×101,6 мм. Все они взаимозаменяемы и могут работать на любом из станков с функцией смены инструмента [46].

Компания Mikrosam также разрабатывает оборудование для автоматизированной выкладки с учетом серийности производства, условий использования (в лабораторных условиях или в промышленности) и конфигурации деталей. Оборудование способно работать на простых и сложных поверхностях и может быть оснащено одной или несколькими головками, что позволит выполнять работу с несколькими формами. Дополнительно в систему можно включить модуль обрезки ультразвуком. Система AFP обладает высокой производительностью, обеспечивает производство ровных и достаточно сложных структур большой кривизны [47].

Компания Mikrosam предлагает рабочую камеру для системы AFP с несколькими роботами, которые обеспечивают большую гибкость производства. Роботы могут одновременно выкладывать несколько разных сегментов одной детали или разные детали, увеличивая производительность [47].

Институт производственных технологий и передовых материалов им. Фраунгофера (IFAM, Германия) представил роботизированную систему размещения волокон, получившую название Multi-Material-Head, для автоматической обработки всех стандартных однонаправленных полуфабрикатов из волокнистых композиционных материалов – например, термопластичных лент, термопластов, препрегов, жгутов, сухого волокнистого

ровинга. Сообщается, что модульную головку легко адаптировать к материалу, источники тепла (лазер, горячий воздух или инфракрасный свет) можно легко заменить, а гибкая система предназначена для мелкосерийного производства или НИОКР [48].

Компания Addcomposites (Финляндия) поставляет систему с устройством AFP-XS – легковесную машину для автоматизированной выкладки волокон. Методология «подключи и производи», лежащая в основе устройства AFP-XS, позволяет производить установку, калибровку и производство за один день. Это единственная система AFP, которую можно использовать в течение некоторого периода времени для определенного проекта или непрерывного производства. Система AFP-XS совмещает высокие стандарты традиционных процессов AFP с уменьшенными размерами, удобными для проектов НИОКР, небольших и средних предприятий. Выкладка производится со скоростью до 250 мм/с. Масса машины без материала составляет всего 13 кг [49].

В НАСА для изготовления сложных трехмерных аэрокосмических конструкций также разработали систему AFP [50], в которой обычно используется промышленный робот-манипулятор (шестиосевые роботы). Основными производителями такой робототехники являются компании KUKA (Германия) и ABB (Швейцария) [51].

### Заключения

Метод AFP, как улучшенный процесс технологии ATL, позволяет выполнять выкладку более сложных деталей. Кроме того, сокращаются потери материала, а производительность может быть выше благодаря уникальной возможности резки, зажима и перезапуска жгутов. С 1980-х гг. метод AFP стал относительно популярным процессом, который также имеет большой потенциал для модификации. Повышения производительности можно ожидать от введения усовершенствованного программирования, сокращения числа второстепенных операций, продолжительности простоя, а также благодаря взаимодействию нескольких роботов. В настоящее время метод AFP кажется более подходящим для типичных аэрокосмических компонентов и материалов, но необходима его модификация, позволяющая выкладывать материалы с большой поверхностной плотностью.

Для реализации процесса автоматизированной выкладки жгутами препрега шириной 6,35 мм во ФГУП «ВИАМ» освоена технология изготовления такого материала. Материал поставляется заказчикам в виде бобин, на которые намотан препрег. Для того чтобы слои препрега не слипались, они разделены антиангизионной пленкой. При выкладке пленку удаляют, а слои препрега собирают в выкладочной головке в ленту и укладывают на оснастку. Этот препрег прошел успешное опробование на двух предприятиях.

### Библиографический список

1. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
2. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. № 5–6. С. 40–44.
3. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for Aircraft Engineering // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2012. Vol. 82. No. 3. P. 158–167.
4. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Усачева М.Н., Пурвин К.Э. Технологические особенности изготовления толстостенных деталей из ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-61-67.
5. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н., Усачева М.Н. Композиционные материалы для безавтоклавной технологии (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 3 (63). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.11.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-37-48.
6. Lukaszewicz D.H.-J.A., Ward C., Potter K.D. The engineering aspects of automated prepreg layup: History, present and future // Composites: Part B. 2012. Vol. 43. P. 997–1009.

7. ATL and AFP: Defining the megatrends in composite aerostructures // Composites World. URL: <https://www.compositesworld.com/articles/atl-and-afp-defining-the-megatrends-in-composite-aerostructures> (дата обращения: 31.10.2020).
8. Izco L., Istoriz J., Motilva M. High speed tow placement system for complex surfaces with cut /clamp/ & restart capabilites at 85 m/min (3350IPM) // SAE aerospace manufacturing and automated fastening conference and exhibition. Toulouse, 2006. P. 31–38.
9. Lengsfeld H., Wolff-Fabris F., Krämer J. et al. Composite Technology: Prepregs and Monolithic Part Fabrication Technologies. Hanser Publications, 2015. 223 p.
10. DeVlieg R., Jeffries K., Vogeli P. High-speed fiber placement on large complex structures. Los Angeles: SAE Aerofast, 2007.
11. Geodesic path length compensator for composite-tape placement method: pat. US 3810805A; filed 14.04.72; publ. 14.05.74.
12. Krolweski S., Gutowski T. Effect of the automation of advanced composite fabrication processes on part cost // Sample Journal. 1987. Vol. 23 (3). P. 21–26.
13. Grant C. Automated processes for composite aircraft structure // Industrial Robot. 2006. Vol. 33. No. 2. P. 117–121.
14. Crosky A., Grant C., Kelly D. Fiber placements // Wiley Encyclopedia of Composites / eds. N. Nocolais, A. Borzacchiello, S.M. Lee. Second ed. N.J.: Wiley, Hoboken, 2012. P. 945–950.
15. Electroimpact: Composite Manufacturing. URL: <https://www.electroimpact.com/Products/Composites/Overview.aspx> (дата обращения: 12.10.2020).
16. Automation Equipment. Media Galleries // Automated Dynamics. URL: <http://www.automateddynamics.com/automation-equipment> (дата обращения: 12.10.2020).
17. Subramanian K.K. Why carbon fiber is preferred for aircraft bodies? URL: <https://www.quora.com/Why-carbon-fiber-is-preferred-for-aircraft-bodies> (дата обращения: 12.10.2020).
18. Dawson D. Automation: Robots taking off in commercial aircraft // Composites World. 2016. URL: <http://www.compositesworld.com/articles/automation-robots-taking-off-in-commercial-aircraft> (дата обращения: 12.10.2020).
19. Marsh G. Automating aerospace composites production with fibre placement // Reinforced Plastics. 2011. Vol. 55. P. 32–37.
20. Crosky A., Grant C., Kelly D. et al. Fibre placement processes for composites manufacture in Advances in Composites Manufacturing and Process Design / ed. Ph. Boisse. Woodhead Publishing, 2015. P. 79–92.
21. Knight B.W. The technique of filament winding // Composites. 1970. June. P. 228–233.
22. Evans D.O., Vaniglia M.M., Hopkins P.C. Fiber placement process study // 34<sup>th</sup> International SAMPE symposium. Covina, 1989. P. 1822–1833.
23. Bullock D.E. Automated prepreg tow placement for composite structures // 35<sup>th</sup> International SAMPE symposium. Anaheim, 1990. P. 1452–1469.
24. Barth J.R. Fabrication of complex composite structures using advanced fiber placement technology // 35<sup>th</sup> International SAMPE symposium. Anaheim, 1990. P. 710–720.
25. Тимошков П.Н., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Липкость и возможность использования пререгов для автоматизированных технологий (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 8 (68). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-38-46.
26. Blom A.W., Lopes C.S., Kromwijk P.J. et al. A theoretical model to study the influence of tow-drop areas on the stiffness and strength of variable-stiffness laminates // Journal of Composite Materials. 2009. Vol. 43. P. 403–425.
27. Croft K., Lessard L., Pasini D. et al. Experimental study of the effect of automated fiber placement induced defects on performance of composite laminates // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2011. Vol. 42. P. 484–491.
28. Тимошков П.Н., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Влияние зазоров и нахлестов при выкладке пререгов на механические свойства углепластиков (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 12 (72). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-71-78.
29. Enders M.L., Hopkins P.C. Developments in the fiber placement process // 36<sup>th</sup> International SAMPE symposium. San Diego, 1991. P. 778–790.

30. Evans D.O. Design considerations for fiber placement // 38th International SAMPE symposium. Anaheim, 1993. P. 170–181.
31. Measom R., Sewell K. Fiber placement low-cost production for complex composite structures // 52<sup>nd</sup> Annual Forum Proceedings of American Helicopter Society. Washington, 1996. P. 611–622.
32. Pasanen M.J., Martin J.P., Langone R.J., Mondo J.A. Advanced composite fiber placement: process to application. Schenectady, N.Y.: Automated Dynamics Corporation, 1997. P. 1055–1060.
33. Gruber M.B., Lamontia M.A. Automated fabrication processes for large composite aerospace structures: a trade study // 46th International SAMPE symposium. Long Beach, 2001. Vol. 46. P. 1986–1997.
34. Bourban P., Bernet N., Zanetto J., Manson J. Material phenomena controlling rapid processing of thermoplastic composites // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2001. Vol. 32 (8). P. 1045–1057.
35. Hulcher A.B. Processing and testing of thermoplastic composite cylindrical shells fabricated by automated fiber placement // 47th International SAMPE symposium. Long Beach, 2002. P. 1–15.
36. Lamontia M.A., Gruber M.B. Limitations on mechanical properties in thermoplastic laminates fabricated by two processes: automated thermoplastic tape placement and filament winding // 26th SAMPE Europe conference. Paris, 2005. P. 92–97.
37. Faserstreifenverbinder fuer Bandwickler: pat. DE 102008010424B4; filed 22.02.07; publ. 02.10.08.
38. Calawa R., Nancarrow J. Medium wave infrared heater for high-speed fiber placement. Los Angeles: SAE Aerofast, 2007. P. 38–42.
39. Fibre application machine with tool changing system: pat. WO 2008/149004A1; filed 10.05.07; publ. 11.12.08.
40. Fibre application machine with fibre supply flexible tube: pat. WO 2008/122709A1; filed 28.02.07; publ. 16.10.08.
41. Shirinzadeh B., Alici G., Foong C.W., Cassidy G. Fabrication process of open surfaces by robotic fibre placement // Robotics and Computer-Integrated Manufacturing. 2004. Vol. 20 (1). P. 17–28.
42. Shirinzadeh B., Cassidy G., Oetomo D. et al. Trajectory generation for open-contoured structures in robotic fibre placement // Robotics and Computer-Integrated Manufacturing. 2007. Vol. 23 (4). P. 380–394.
43. Fiber Placement Machines // Coriolis Composites. URL: <https://www.coriolis-composites.com/fiber-placement-machines> (дата обращения: 09.10.2020).
44. Fives: Cincinnati VIPER™ Fiber Placement Systems. URL: <https://metal-cutting-composites.fivesgroup.com/products/composites/fiber-placement-systems/cincinnati-viper-fps.html> (дата обращения: 12.10.2020).
45. Camozzi Machine Tools: Moongoose™. URL: <https://en.machinetools.camozzi.com/products/composite-manufacturing/all-products/mongoose.kl> (дата обращения: 12.10.2020).
46. ATL and AFP: Signs of evolution in machine process control // Composites World. URL: <https://www.compositesworld.com/articles/atl-and-afp-signs-of-evolution-in-machine-process-control> (дата обращения: 09.10.2020).
47. AFP/ATL Robotic Cell // Mikrosam. URL: <https://mikrosam.com/new/article/en/afpatl-robotic-cell> (дата обращения: 15.10.2020).
48. Trends in automation: ATL and AFP technologies increase speed, flexibility // Composites World. URL: <https://www.compositesworld.com/articles/trends-in-automation-atl-and-afp-technologies-increase-speed-flexibilty> (дата обращения: 12.10.2020).
49. AFP-XS // Addcomposites. URL: <https://www.addcomposites.com/afpxs> (дата обращения: 14.10.2020).
50. Clinton Jr.R.G., Vickers J., McMahon W., Hulcher A. Large composite structures processing technologies for reusable launch vehicles // Proceedings of the 4th Conference on Aerospace Materials, Processes, and Environmental Technology. September, 2000. P. 1–37.
51. Bogue R. The growing use of robots by the aerospace industry // The International Journal of Robotics Research. 2018. Vol. 45. No. 6. P. 705–709.

УДК 620.1:678.7

E.A. Хорова<sup>1</sup>, Н.А. Третьякова<sup>1</sup>, Н.В. Вакулов<sup>1</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ РЕЗИН К ВОЗДЕЙСТВИЮ ПЛЕСНЕВЫХ ГРИБОВ

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-128-132

Представлены результаты испытаний резин трех шифров по стойкости к плесневым грибам в естественных атмосферных условиях и в лабораторных условиях при искусственном инфицировании спорами грибов. Показано, что интенсивность развития грибов на поверхности резин – от 0 до 2 баллов при норме не более 3 баллов. Установлено, что физико-механические свойства резин после воздействия плесневых грибов в лабораторных и естественных условиях находятся на уровне исходных. Сделан вывод о бактерицидных свойствах резин по отношению к плесневым грибам.

**Ключевые слова:** резина, резинокордная оболочка, герметизирующая камера, плесневые грибы, микробиологическая стойкость, грибостойкость, методы испытаний, свойства.

E.A. Khorova<sup>1</sup>, N.A. Tretyakova<sup>1</sup>, N.V. Vakulov<sup>1</sup>

## RESEARCH OF RESISTANCE OF RUBBERS TO THE EXPOSURE OF MOLD FUNGI

The article presents the tests results for the resistance of rubbers of three brands to mold fungi in natural atmospheric conditions and in laboratory conditions when they are artificially infected with spores. These results show that the intensity of development of fungi on the surface of rubbers is from 0 to 2 points with a norm of not more than 3 points. It has been determined that the strength properties of rubbers after exposure to mold fungi in laboratory and natural conditions are at the level of the initial ones. The paper provides the conclusion about the bactericidal properties of the components of rubber mixtures in relation to mold fungi.

**Keywords:** rubber, rubber-cord shell, sealing chamber, mold fungi, microbiological resistance, fungal resistance, test methods, properties.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Федеральный научно-производственный центр «Прогресс» [Federal State Unitary Enterprise «Federal Research and Production Center «Progress»]; e-mail: info@progress-omsk.ru

### Введение

В процессе хранения и эксплуатации в условиях повышенной влажности, температуры и других внешних воздействующих факторов резинотехнические изделия могут повреждаться различного рода микроорганизмами (бактерии, грибы, дрожжи и т. д.), среди которых наиболее агрессивны плесневые грибы [1, 2]. Одними из опасных свойств плесени являются ее вездесущность и способность на протяжении миллионов лет выживать при любых условиях: в космосе, в арктических льдах, в условиях радиации и т.д. Случаи биологических повреждений резинотехнических изделий встречаются в канализационных сетях (прокладки из резины), подземных электрических кабелях (изоляция из резины), а также среди уплотнительных материалов, резиновых и резинокордных изделий, соприкасающихся с почвой, растительными и животными остатками, морской и пресной водой, сточными водами. Как правило, начальным признаком поражающего действия микроорганизмов на резину является появление окрашенных пятен, язв, каверн на ее поверхности и, как следствие, изменение структурных и функциональных характеристик (потеря прочности, набухание резин) вплоть до разрушения [3].

Стойкость резин к микробиологическим повреждениям зависит не только от каучуковой составляющей, но и от пластификаторов, наполнителей, вулканизующих

агентов и других входящих в их состав компонентов. Наличие в них низкомолекулярных фракций, легко усваиваемых питательных веществ (в парафине, стеарине, дибутилфталате, канифоли, маслах и т. д.) способствует появлению и развитию на поверхности резин различных микроорганизмов [4]. Наполнителями, не стойкими к действию грибов, являются печная (ПМ-15), форсуночная (ПМ-75) и термическая (ТГ-10) углеродные сажи; полустойкими – минеральные наполнители белая сажа и каолин; стойкими – кварц и асбест [5]. Подсчитано, что >60 % используемых в технике полимерных материалов не обладают достаточной микробиологической стойкостью [6]. Только учтенные потери от воздействия микроорганизмов – деструкторов полимеров – достигают 3 % от объема промышленной продукции [5]. Поэтому во избежание обраствания изделий мицелием грибов или колониями бактерий желательно, чтобы резины обладали бактерицидными и фунгицидными свойствами.

Для определения возможности эксплуатации изделий в условиях внешнего воздействия атмосферы возникла необходимость исследовать серийные резины разработки ФГУП «ФНПЦ «Прогресс», используемые в наружном (покровном) и внутреннем (герметизирующем) слоях резинокордных оболочек и в составе герметизирующей камеры, на микробиологическую стойкость и грибостойкость, что и явилось целью данной работы.

### **Материалы и методы**

Объектами исследования служили:

1 – образцы-лопатки серийных резин

– № 1 для резинокордных оболочек – на основе 70 мас. ч. хлоропренового каучука Denka PS-40A (Н) и 30 мас. ч. бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28АМН с металлооксидной вулканизующей системой;

– № 2 для резинокордных оболочек – на основе 80 мас. ч. бутадиен-стирольного каучука СКМС-30АРК и 20 мас. ч. этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-60 с серно-тиурамной вулканизующей системой;

– № 3 для герметизирующей камеры – на основе 100 мас. ч. бутилкаучука БК-1675Н с серно-тиурамной вулканизующей системой;

2 – образцы-фрагменты резинокордных оболочек и герметизирующей камеры размером 150×150 мм.

Резиновые смеси изготавливали в лабораторном резиносмесителе по общепринятой технологии. Вулканизацию образцов осуществляли в гидравлическом этажном прессе при температуре 153 °С в оптимальных режимах. Упругопрочностные свойства резин определяли по ГОСТ 270–75 [7], твердость – по ГОСТ 263–75 [8], стойкость резиновых и резинокордных образцов к плесневым грибам в природных условиях в атмосфере (микробиологическую стойкость) – по ГОСТ 9.053–75 [9] и в лабораторных условиях при инфицировании тест-культурами плесневых грибов (грибостойкость) – по ГОСТ 9.049–91 [10] с оценкой стадии их развития по ГОСТ 9.048–89 [11], а также изменение свойств исследуемых резин в процессе испытаний – по ГОСТ 270–75.

### **Результаты и обсуждение**

В ходе исследований проведены ускоренные испытания на грибостойкость в течение 28 сут образцов-фрагментов резинокордных оболочек и герметизирующей камеры, образцов-лопаток серийных резин (1–3) в лабораторных условиях, а также длительные испытания в течение 18 мес образцов-фрагментов резинокордных оболочек и герметизирующей камеры в естественных условиях влажного тропического климата Вьетнама. Через каждые 3 мес на протяжении эксперимента определяли микробиологическую стойкость резин по степени развития микроорганизмов на их поверхности в баллах по шестибалльной шкале. Образцы-фрагменты и образцы-лопатки, инфицированные жизнеспособными спорами плесневых грибов в лабораторных условиях и выдержаные в условиях, оптимальных для их развития, оценивали на грибостойкость. Критерием

оценки грибостойкости служила степень обрастаия поверхности образцов микроорганизмами. Интенсивность обрастаия оценивали в баллах тремя методами, имитирующими условия хранения (метод 1), эксплуатации (метод 2) и эксплуатации в агрессивной среде (метод 3).

В ходе эксперимента по истечении 3, 6, 9, 12, 15 и 18 мес испытаний образцы-фрагменты резинокордных оболочек и герметизирующей камеры подвергали визуальному осмотру, а также исследованию под микроскопом (при увеличении  $\times 200$ ) для определения природного воздействия микроорганизмов на их поверхность. В процессе осмотра выявлено, что поверхность образцов-фрагментов после экспозиции в атмосфере – без видимых изменений, образцы чистые, следов обрастаия микроорганизмами не обнаружено, что соответствует нулевой стадии развития грибов по шестибалльной шкале. Результаты осмотра представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Интенсивность обрастаия образцов-фрагментов резинокордных оболочек (РКО) и герметизирующей камеры (ГК) в природных условиях влажного тропического климата**

| Продолжительность испытаний, мес | Интенсивность развития грибов в баллах по ГОСТ 9.053–75 и ГОСТ 9.048–89 для резины |         |        | Контрольный образец |
|----------------------------------|--|---------|--------|---------------------|
|                                  | 1 (РКО)  | 2 (РКО) | 3 (ГК) |                     |
| 3                                | 0  | 0       | 0      |                     |
| 6                                | 0  | 0       | 0      |                     |
| 9                                | 0  | 0       | 0      |                     |
| 12                               | 0  | 0       | 0      |                     |
| 15                               | 0  | 0       | 0      |                     |
| 18                               | 0  | 0       | 0      | 0                   |

Следует отметить [12], что хлоропреновый каучук в основе резины 1 благодаря наличию атома хлора в молекуле мономера обладает повышенной микробиологической стойкостью, медленно обрастает микроорганизмами и проявляет фунгицидное действие по отношению к почвенным грибам. Ускоритель вулканизации тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д), входящий в состав резин 2 и 3, обладает биоцидным действием, резины с тиурамом устойчивы к воздействию плесневых грибов [13]. Для получения резин с повышенной грибостойкостью нередко достаточно увеличить дозировку данного компонента в смеси, чтобы обеспечить необходимую вулканизационную активность каучука и биостойкость резины в целом [14].

Визуальный и под микроскопом осмотр образцов-фрагментов резинокордных оболочек и герметизирующей камеры, зараженных спорами грибов в лабораторных условиях (табл. 2), показал, что образцы подверглись незначительному обрастаию грибами – под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий (оценка 1 балл); наличие развитого мицелия, возможно спороношение (оценка 2 балла). Так, интенсивность обрастаия образцов-фрагментов резинокордных оболочек с резиной 1 оценена в 1 балл по методу 1 и от 1 до 2 баллов – по методам 2 и 3; с резиной 2 оценена в 2 балла по методу 1 и в 1 балл – по методам 2 и 3. Интенсивность обрастаия образцов-фрагментов герметизирующей камеры с резиной 3 оценена в 1 балл по всем трем методам. Согласно требованиям ГОСТ 9.049–91 материал считают выдержавшим испытания, если на его поверхности обнаружены грибы с интенсивностью развития не более 3 баллов.

Определены упругопрочностные свойства образцов-лопаток резин 1–3 до испытаний – в исходном состоянии; образцов-лопаток, зараженных спорами плесневых грибов в лабораторных условиях, а также образцов-лопаток, изготовленных из фрагментов резинокордных оболочек и герметизирующей камеры по ГОСТ 269–66 [15], после экспозиции в натурных условиях влажного тропического климата в течение 18 мес. Определена твердость вулканизатов до и после испытаний на грибостойкость (табл. 3).

Анализ результатов испытаний показал, что прочностные характеристики и твердость испытываемых резин после натурных и лабораторных испытаний находятся практически на одном уровне с исходными значениями и соответствуют нормам контроля, внесенным в технические условия (ТУ) на изделие.

Таблица 2

**Интенсивность обрастания грибами образцов-фрагментов резинокордных оболочек (РКО) и герметизирующей камеры (ГК) в лабораторных условиях**

| Продолжительность испытаний, сут | Метод | Гибостойкость в баллах по ГОСТ 9.049–91 и ГОСТ 9.048–89 для резины |         |        |
|----------------------------------|-------|--|---------|--------|
|                                  |       | 1 (РКО)  | 2 (РКО) | 3 (ГК) |
| 28                               | 1     | 1  | 2       | 1      |
|                                  | 2     | 2  | 1       | 1      |
|                                  | 3     | 2  | 1       | 1      |

Таблица 3

**Свойства резин для резинокордных оболочек (РКО) и герметизирующей камеры (ГК) до и после воздействия плесневых грибов**

| Свойства   | Значения свойств для резин, испытанных по методам |       |       |       |              | Нормы контроля на изделие по ТУ |
|--|---|-------|-------|-------|--------------|---------------------------------|
|  | в исходном состоянии                              | 1     | 2     | 3     | после 18 мес |                                 |
| <b>Резина 1 для резинокордных оболочек (70 мас. ч. Denka PS-40A (Н) + 30 мас. ч. БНКС-28АМН)</b> |   |       |       |       |              |                                 |
| Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа   | 10,21   | 10,71 | 10,30 | 10,64 | 12,40        | –                               |
| Условная прочность при растяжении, МПа   | 12,95   | 12,66 | 12,62 | 12,68 | 12,4         | Не менее 7,84                   |
| Относительное удлинение при разрыве, %   | 450   | 380   | 395   | 390   | 280          | Не менее 220                    |
| Относительная остаточная деформация после разрыва, %   | 5   | 3     | 4     | 4     | 2            | Не более 20                     |
| Твердость, ед. Шора А  | 62  | 66    | 66    | 65    | 67           | –                               |
| <b>Резина 2 для резинокордных оболочек (80 мас. ч. СКМС-30АРК + 20 мас. ч. СКЭПТ-60)</b>         |   |       |       |       |              |                                 |
| Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа   | 6,95  | 8,79  | 8,76  | 8,96  | 6,58         | –                               |
| Условная прочность при растяжении, МПа   | 14,90   | 16,22 | 15,98 | 16,62 | 14,83        | Не менее 12,74                  |
| Относительное удлинение при разрыве, %   | 560   | 520   | 500   | 520   | 595          | 550±100                         |
| Относительная остаточная деформация после разрыва, %   | 17  | 11    | 11    | 12    | 15           | Не более 30                     |
| Твердость, ед. Шора А  | 52  | 51    | 52    | 53    | 54           | –                               |
| <b>Резина 3 для герметизирующей камеры (100 мас. ч. БК-1675Н)</b>                                |   |       |       |       |              |                                 |
| Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа   | 6,76  | 6,81  | 6,23  | 6,44  | 6,45         | –                               |
| Условная прочность при растяжении, МПа   | 17,08   | 16,87 | 16,77 | 16,84 | 17,70        | Не менее 14,66                  |
| Относительное удлинение при разрыве, %   | 570   | 630   | 640   | 640   | 570          | 570±120                         |
| Относительная остаточная деформация после разрыва, %   | 25  | 35    | 34    | 34    | 24           | Не более 50                     |
| Твердость, ед. Шора А  | 61  | 60    | 61    | 62    | 63           | –                               |

Таким образом, исследуемые марки резины после экспозиции в течение 18 мес в природной среде в условиях влажного тропического климата, на фоне старения под действием атмосферных и других внешних воздействий, испытания на микробиологическую стойкость выдержали. Резины после лабораторного заражения тест-культурой плесневых грибов и выдержки в течение 28 сут в условиях, оптимальных для их развития,

являются грибостойкими. Исследования поверхности образцов под микроскопом показали отсутствие существенных изменений в структуре резин к окончанию экспериментов как в натурных, так и в лабораторных условиях.

### Заключения

По результатам испытаний в натурных условиях влажного тропического климата по ГОСТ 9.053–75 образцы-фрагменты резинокордных оболочек и герметизирующей камеры являются грибостойкими, так как степень развития грибов на их поверхности по ГОСТ 9.048–89 не превышает 3 баллов.

После проведения испытаний по ГОСТ 9.049–91 для образцов-фрагментов резинокордных оболочек и герметизирующей камеры отмечен балл грибостойкости 1–2 по ГОСТ 9.048–89.

Физико-механические показатели резин из образцов-фрагментов резинокордных оболочек и герметизирующей камеры, испытанных в природных условиях в атмосфере, и образцов-лопаток, зараженных плесневыми грибами в лабораторных условиях, находятся на высоком уровне и соответствуют нормам контроля на изделие.

Серийные резины разработки ФГУП «ФНПЦ «Прогресс», предназначенные для изготовления резинового массива резинокордных оболочек и герметизирующей камеры, являются практически невосприимчивыми к плесневым грибам и не требуют специальной защиты при хранении и эксплуатации изделий.

### Библиографический список

1. Сухаревич В.И., Кузикова И.Л., Медведева Н.Г. Защита от биоповреждений, вызываемых грибами. СПб.: ЭЛБИ-СПб, 2009. 206 с.
2. Карамова Н.С., Надеева Г.В., Багаева Т.В. Методы исследования и оценки биоповреждений, вызываемых микроорганизмами: учеб.-метод. пособие. Казань: Казан. федер. ун-т, 2014. 36 с.
3. Доцник С., Ефремова А. Особенности проведения испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов // Электроника НТБ. 2019. № 5. С. 74–78. DOI: 10.22184/1992-4178.2019.186.5.74.78.
4. Сахно О.Н., Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю. Биологическая устойчивость полимерных материалов / под ред. Т.А. Трифоновой. Владимир: Владимирск. гос. ун-т им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, 2014. 64 с.
5. Каневская И.Г. Биологические повреждения промышленных материалов. Л.: Наука, 1984. 232 с.
6. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. Биоповреждения полимерных материалов // Горение, деструкция и стабилизация полимеров. СПб.: НОТ, 2008. 422 с.
7. ГОСТ 270–75. Единая система защиты от коррозии и старения. Резина. Метод определения упругопрочных свойств при растяжении. М.: Стандартинформ, 2008. 10 с.
8. ГОСТ 263–75. Резина. Метод определения твердости по Шору А. М.: Изд-во стандартов, 1989. 6 с.
9. ГОСТ 9.053–75. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы неметаллические и изделия с их применением. Метод испытаний на микробиологическую стойкость в природных условиях в атмосфере. М.: Изд-во стандартов, 1994. 10 с.
10. ГОСТ 9.049–91. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1994. 14 с.
11. ГОСТ 9.048–89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1994. 17 с.
12. Бочарова Б.В., Герасименко А.А., Коровина И.А. Биостойкость материалов. Стойкость к воздействию грибов. Л.: Наука, 1986. 210 с.
13. Белозеров Н.В. Технология резины. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1979. 472 с.
14. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Калинина И.Г. и др. Биоразрушения материалов и изделий техники // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 6. С. 3–26.
15. ГОСТ 269–66. Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний (с изменениями № 1, 2, 3). М.: Изд-во стандартов, 1993. 9 с.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

| <b>Фамилия, имя, отчество</b>  | <b>Должность, ученая степень</b>                           |
|--|--|
| <i>ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»<br/>ГНЦ РФ; e-mail: admin@viam.ru</i> |  |
| Антиофеева Наталия Викторовна  | Старший научный сотрудник, к.т.н.                          |
| Бабашов Владимир Георгиевич  | Начальник лаборатории, к.т.н.                              |
| Большакова Александра Николаевна   | Начальник лаборатории, к.т.н.                              |
| Вадеев Виталий Евгеньевич  | Инженер 1 категории  |
| Валеев Руслан Анверович  | Начальник лаборатории, к.т.н.                              |
| Варрик Наталья Мироновна   | Ведущий инженер  |
| Гончаров Виталий Александрович   | Начальник лаборатории                                      |
| Гусева Марина Александровна  | Старший научный сотрудник, к.х.н.                          |
| Дейнега Григорий Иванович  | Техник 2 категории   |
| Дынин Николай Витальевич   | Начальник сектора  |
| Ефимочкин Иван Юрьевич   | Заместитель начальника лаборатории                         |
| Каблов Евгений Николаевич  | Генеральный директор, академик РАН, профессор              |
| Коваленко Алексей Владимирович   | Инженер 2 категории  |
| Кондрашов Станислав Владимирович   | Заместитель начальника лаборатории по науке, д.т.н.        |
| Королев Дмитрий Викторович   | Старший научный сотрудник, к.х.н.                          |
| Крамер Вадим Владимирович  | Инженер 2 категории  |
| Кузьмина Ирина Григорьевна   | Ведущий инженер  |
| Кузьмина Наталия Александровна   | Старший научный сотрудник, к.г.-м.н.                       |
| Кузнецова Полина Евгеньевна  | Техник   |
| Мазалов Иван Сергеевич   | Ведущий инженер  |
| Мазалов Павел Борисович  | Заместитель начальника Научно-исследовательского отделения |
| Максимов Вячеслав Геннадьевич  | Ведущий инженер  |
| Мельников Андрей Андреевич   | Ведущий научный сотрудник, к.т.н.                          |
| Мин Павел Георгиевич   | Начальник сектора, к.т.н.                                  |
| Нефедова Юлия Николаевна   | Инженер 1 категории  |
| Пискорский Вадим Петрович  | Заместитель начальника лаборатории по науке, д.т.н.        |
| Пыхтин Александр Алексеевич  | Кандидат технических наук                                  |
| Самородова Оксана Николаевна   | Ведущий инженер  |
| Селиванов Андрей Аркадьевич  | Начальник лаборатории, к.т.н.                              |
| Серебренникова Наталья Юрьевна   | Кандидат технических наук                                  |
| Сидорина Александра Игоревна   | Начальник сектора, к.т.н.                                  |
| Соколов Андрей Викторович  | Начальник лаборатории, к.т.н.                              |
| Столянков Юрий Владиславович   | Старший научный сотрудник, к.т.н.                          |
| Сульянова Елена Александровна  | Кандидат физико-математических наук                        |
| Сухов Дмитрий Игоревич   | Ведущий научный сотрудник, к.т.н.                          |
| Тимошков Павел Николаевич  | Начальник Научно-исследовательского отделения              |
| Усачева Мария Николаевна   | Техник 2 категории   |
| Хрульков Александр Владимирович  | Ведущий инженер-технолог                                   |
| Щербаков Евгений Михайлович  | Начальник участка  |
| Щетанов Борис Владимирович   | Советник Генерального директора, д.т.н.                    |
| Щетинина Надежда Дмитриевна  | Инженер  |
| <i>ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук; e-mail: office@icp.ac.ru</i>                     |  |
| Бахметьев Михаил Владимирович  | Аспирант   |
| Бравая Наталья Михайловна  | Заведующая лабораторией, к.х.н.                            |
| Дворецкая Елизавета Витальевна   | Аспирант   |
| Жарков Игорь Владимирович  | Младший научный сотрудник                                  |
| Коплак Оксана Вячеславовна   | Начальник лаборатории, д.ф.-м.н.                           |
| Моргунов Роман Борисович   | Ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н.                       |
| Панин Андрей Николаевич  | Старший научный сотрудник                                  |
| Саратовских Станислав Львович  | Старший научный сотрудник                                  |
| <i>ФГУП «Федеральный научно-производственный центр «Прогресс», e-mail: info@progress-omsk.ru</i>                       |  |
| Вакулов Никита Вадимович   | Заведующий лабораторией, к.т.н.                            |
| Третьякова Наталья Александровна   | Заведующий отделом, к.т.н.                                 |
| Хорова Елена Андреевна   | Ведущий инженер-технолог                                   |
| <i>ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»; e-mail: info@rector.msu.ru</i>             |  |
| Лобанов Максим Владимирович  | Старший научный сотрудник, к.х.н.                          |
| <i>ПАО «Воронежское акционерное самолетостроительное общество»; e-mail: admin@air.vrn.ru</i>                           |  |
| Огурцов Павел Сергеевич  | Главный специалист   |
| Соловьев Виктор Александрович  | Заместитель технического директора                         |

## AUTHORS INFORMATION

| <b>Authors named</b>   | <b>Position, academic degree</b>                                      |
|--|---|
| <i>FSUE «All-Russian scientific research institute of aviation materials» SSC of RF;<br/>e-mail: admin@viam.ru</i> |   |
| Natalya V. Antyufeyeva   | Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.)                      |
| Vladimir G. Babashov   | Head of Laboratory, Candidate of Technical Sciences                   |
| Alexandra N. Bolshakova  | Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.)                     |
| Vitaliy E. Vadeev  | First Category Engineer   |
| Ruslan A. Valeev   | Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.)                     |
| Natalia M. Varrik  | Leading Engineer  |
| Vitaly A. Goncharov  | Head of Laboratory  |
| Marina A. Guseva   | Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.)                      |
| Gregory I. Deynega   | Second Category Technician  |
| Nikolay V. Dynin   | Head of Sector  |
| Ivan Yu. Efimochkin  | Deputy Head of Laboratory   |
| Evgeny N. Kablov   | Director General, Academician of RAS, Professor                       |
| Alexey V. Kovalenko  | Second Category Engineer  |
| Stanislav V. Kondrashov  | Deputy Head of the Laboratory for Science, Doctor of Sciences (Tech.) |
| Dmitry V. Korolev  | Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.)                      |
| Vadim V. Kramer  | Second Category Engineer  |
| Irina G. Kuzmina   | Leading Engineer  |
| Natalia A. Kuzmina   | Senior Researcher, Candidate of Sciences (Geol. & Mineral.)           |
| Polina E. Kuznetsova   | Technician  |
| Ivan S. Mazalov  | Leading Engineer  |
| Pavel B. Mazalov   | Deputy Head of Scientific-Research Bureau                             |
| Vyacheslav G. Maksimov   | Leading Engineer  |
| Andrey A. Melnikov   | Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.)                     |
| Pavel G. Min   | Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.)                         |
| Yulia N. Nefedova  | First Category Engineer   |
| Vadim P. Piskorsky   | Deputy Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Tech.)                 |
| Alexander A. Pykhtin   | Candidate of Sciences (Tech.)   |
| Oksana N. Samorodova   | Leading Engineer  |
| Andrey A. Selivanov  | Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.)                     |
| Natalya Yu. Serebrennikova   | Candidate of Sciences (Tech.)   |
| Alexandra I. Sidorina  | Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.)                         |
| Andrey V. Sokolov  | Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.)                     |
| Yury V. Stolyankov   | Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.)                      |
| Elena A. Sulyanova   | Candidate of Sciences (Phys. & Math.)                                 |
| Dmitry I. Suhov  | Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.)                     |
| Pavel N. Timoshkov   | Head of Scientific-Research Bureau                                    |
| Maria N. Usacheva  | Second Category Technician  |
| Alexander V. Khrulkov  | Leading Engineer-technologist   |
| Evgeny M. Shcherbakov  | Head of production area   |
| Boris V. Shchetanov  | Counselor of Director General, Doctor of Sciences (Tech.)             |
| Nadezhda D. Shchetinina  | Engineer  |
| <i>FSBIS Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences; e-mail: office@icp.ac.ru</i>    |   |
| Mikhail V. Bahmetiev   | Post-Graduate Student   |
| Natalya M. Bravaya   | Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.)                     |
| Elena V. Dvorezkaya  | Post-Graduate Student   |
| Igor V. Zharkov  | Junior Researcher   |
| Oksana V. Koplak   | Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Phys. & Math.)                |
| Roman B. Morgunov  | Leading Researcher, Doctor of Sciences (Phys. & Math.)                |
| Andrey N. Panin  | Senior Researcher   |
| Stanislav L. Saratovskih   | Senior Researcher   |
| <i>FSUE «Federal Research and Production Center «Progress»; e-mail: info@progress-omsk.ru</i>                      |   |
| Nikita V. Vakulov  | Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.)                     |
| Natalia A. Tretyakova  | Head of Department, Candidate of Sciences (Tech.)                     |
| Elena A. Khorova   | Leading Engineer-Technologist   |
| <i>FSBEI HE M.V. Lomonosov Moscow State University; e-mail: info@rector.msu.ru</i>                                 |   |
| Maksim V. Lobanov  | Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.)                      |
| <i>PJSC «Voronezh Joint Stock Aircraft Building Company»; e-mail: admin@air.vrn.ru</i>                             |   |
| Pavel S. Ogurtsov  | Chief Specialist  |
| Victor A. Soloviev   | Deputy Technical Director   |