

---

Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Государственный научный центр Российской Федерации

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)



---

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные  
материалы и технологии»

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

**V Всероссийская  
научно-техническая конференция  
«Роль фундаментальных исследований при  
реализации Стратегических направлений  
развития материалов и технологий их переработки  
на период до 2030 года»**

Материалы конференции

28 июня 2019 г.

Электронное издание

**Москва**

**2019**

УДК 621.7+669+667+666

ББК 30.3

Р68

*Редакционная коллегия:*

В.А. Дуюнова, к.т.н., начальник НИО «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы»; М.С. Оглодков, к.т.н., заместитель начальника НИО; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

**Р68 Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года** : материалы V Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 28 июня 2019 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2019. – 218 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-45-6. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- аддитивные технологии;
- полимерные и металлические композиционные материалы (в том числе интеллектуальные);
- легкие сплавы на основе алюминия, титана, магния (в том числе алюминий-литиевые сплавы пониженной плотности);
- жаропрочные интерметаллидные материалы на основе титана и никеля;
- технологии сварки и пайки конструкционных материалов;
- методы неразрушающего контроля;
- испытания в области оценки свойств материалов и элементов конструкций;
- комплексные системы защиты материалов от коррозии, старения и биоповреждений и др.

УДК 621.7+669+667+666

ББК 30.3

ISBN 978-5-905217-45-6

© ФГУП «ВИАМ», 2019

## **Организационный комитет**

(ФГУП «ВИАМ»)

### **Председатель:**

В.В. Антипов – к.т.н., заместитель Генерального директора по металлическим материалам.

### **Заместители председателя:**

В.А. Дуюнова – к.т.н., начальник НИО «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы».

### **Члены организационного комитета:**

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления;

А.А. Каньгин – начальник управления;

М.С. Оглодков - к.т.н., заместитель начальника НИО;

И.Ю. Ширяева – начальник сектора;

Е.В. Лахтикова – ведущий специалист;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории;

Д.С. Трушин - ведущий инженер;

А.В. Бабин – ведущий инженер.

## СОДЕРЖАНИЕ

### *Общие вопросы применения новых материалов и технологий*

#### **Актуальные вопросы применения новых технологий для двигателей ближней перспективы..... 9**

Шарова Н.А.; Живушкин А.А.; Тихомирова Е.А.; Кузьмин О.В.;  
Малыгин С.Н.; Соловьева А.В.

#### **Фундаментальные исследования для совершенствования и расширения областей применения высокопористых керамических материалов..... 18**

Бузник В.М.; Бабашов В.Г.; Беспалов А.С.; Гращенков Д.В.; Дедов А.Г.;  
Волошин Я.З.; Локтев А.С.; Кирюхин Д.П.; Лермонтов С.А.; Морозов Е.В.;  
Никитин Л.Н.

#### **Тенденции применения полимерных и композиционных материалов на железнодорожном транспорте ..... 40**

Волохов Г.М.

#### **Производство точных деталей из структурированных многофазных материалов..... 45**

Семенов А.Б.

### *Металлические материалы*

#### **Жаропрочный коррозионностойкий сплав на никелевой основе для изготовления крупногабаритных сопловых лопаток газотурбинных установок ..... 60**

Логашов С.Ю.; Козлов П.А.; Лубенец В.П.; Скоробогатых В.Н.

#### **Исследование локальных структурно-фазовых неоднородностей в жаропрочных никелевых сплавах, полученных селективным лазерным сплавлением, методом фазовой цветокодировки..... 71**

Раевских А.Н.; Чабина Е.Б.; Филонова Е.В.

#### **Высокотемпературные стеклокерамические реакционноотверждаемые покрытия для жаропрочных никелевых сплавов..... 87**

Денисова В.С.

**Применение рентгеновского структурного анализа при разработке жаропрочных интерметаллидных сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ -фазы) 99**

Петрушин Н.В.; Назаркин Р.М.

**Конструктивно-технологические особенности формообразования деталей сложной конфигурации из листов сплава В950ч ..... 115**

Антипов В.В.; Серебренникова Н.Ю.; Коновалов А.Н.; Нефедова Ю.Н.; Огурцов П.С.; Соловьев В.А.

**Сварка в твердой фазе сплавов систем Al-Mg-Sc и Al-Cu-Li в одноименном и разноименном сочетании..... 127**

Пантелеев М.Д.; Скупов А.А.; Свиридов А.В.; Белозор В.Е.

**Исследование свойств титановых сплавов при кручении и оценка эффективности их применения в качестве упругих элементов ..... 138**

Гавзе А.Л.; Чусов С.Ю.; Андреева О.В.

**Снятие остаточных напряжений, возникших в процессе изготовления, эксплуатации и восстановительного ремонта элементов конструкции авиационной техники из сплавов на основе титана газоимпульсной обработкой ..... 150**

Иванов Д.А.; Колосков А.А.

**Влияния аэротермоакустической обработки на структуру и свойства высокопрочных титановых сплавов..... 160**

Воробьева Г.А.; Ремшев Е.Ю.; Герус Д.С.; Еськова Е.А.

**Повреждаемость подшипников качения в процессе эксплуатации авиационных газотурбинных двигателей..... 175**

Морозова Л.В.

**Малоцикловая усталость стали ЭП-517 при плоском напряженном состоянии. Обзор критериев эквивалентных напряжений ..... 190**

Шибаетов С.А.; Голубовский Е.Р.

**Новый способ сварки толстолистовой броневой стали с повышенной бронестойкостью и технологической прочностью шва ..... 199**

Арцруни А.А.; Зыков Н.Т.; Иванов К.Д.; Зажилов А.А.

**Моделирование процесса азотирования серого чугуна ..... 207**

Назарова М.А.; Ахметшин И.Ф.; Бронская В.В.; Фаттахов А.А.;  
Аминова Г. А.-Б.; Шайхетдинова Р.С.

*Неметаллические и композиционные материалы*

**Методология оценки изменения свойств матрицы в объеме полимерных композитов ..... 219**

Вешкин Е.А.; Постнов В.И.; Семенычев В.В.

**Применение наноиндентирования для определения адгезионной прочности волокно-матрица в углепластиках..... 240**

Гуляев А.И.; Медведев П.Н.; Сбитнева С.В.; Петров А.А.

**Влияние температуры микрофазового разделения и реакционной способности терморезактивного компонента на физико-химические свойства углеродных матриц, получаемых пиролизом композиций на основе резольных смол..... 254**

Хасков М.А.; Синяков С.Д.; Сорокин О.Ю.; Шестаков А.М.; Гуляев А.И.;  
Сульянова Е.А.; Валуева М.И.; Давыдова Е.А.; Пономаренко С.А.;  
Зеленина И.В.; Синяков С.Д.

**Климатические воздействия как оценка ремонтпригодности изделий из углепластика ..... 265**

Старцев В.О.; Постнов В.И.; Вешкин Е.А.; Баранников А.А.

**Метод неразрушающего контроля тканых электронагревателей..... 281**

Ахметханов Р.С.; Модестов М.Б.; Шульженко А.А.

**Исследование воздействия концентрированного солнечного излучения на волокнистые керамические композиционные материалы..... 291**

Максимов В.Г.; Колышев С.Г.; Луговой А.А.; Бучилин Н.В.; Басаргин О.В.;  
Бабашов В.Г.

**Синтез золь-гель методом барийалюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной добавками тугоплавких оксидов ..... 304**

Чайникова А.С.; Ковалева В.С.; Забелин Д.А.; Беляченков И.О.; Модин С.Ю.

**Низкотемпературное окисление дисперсного алюминия водой - источник сырья для получения перспективных материалов, в том числе композиционных..... 314**

Ларичев М.Н.; Ларичева О.О.; Шайтура Н.С.

**Получение дисперсно-упрочненного композиционного порошкового материала на основе молибдена методом искрового плазменного спекания ..... 331**

Батиенков Р.В.; Ефимочкин И.Ю.; Худнев А.А.

**Применение композитного материала "поливиниловый спирт-магнетит" для анализа растворов методом оптической микрометрии. 339**

Гагарин А.Н.; Ферапонтов Н.Б.; Иванов А.В.; Тиханова О.А.; Смирнова М.А.; Иконникова И.С.

**Использование методов термического анализа для исследования процесса и продуктов микрофазового разделения в системах на основе терморезактивных олигомеров..... 352**

Хасков М.А.; Мельников Д.А.; Гуляев А.И.; Дементьева Л.А.

**Герметизация высокотемпературного электроввода..... 363**

Дровосеков С.П.; Смирнов Ю.Г.; Лысенко О.В.; Титова О.В.; Юрченко О.С.; Куликов В.А.; Сериков А.С.; Горбоконин Н.В.; Куликов А.А.; Ордин Н.А.

*Вопросы моделирования и оптимизации*

**Об одной оптимизационной задаче, возникающей при моделировании кристаллических структур..... 369**

Албу А.Ф.; Зубов В.И.

**Закономерности формирования полей остаточных технологических напряжений в цилиндрических изделиях, изготавливаемых аддитивными методами ..... 383**

Паршин Д.А.

**Определение коэффициента теплопроводности вещества по результатам экспериментального наблюдения за динамикой температурного поля..... 396**

Зубов В.И.

**Идентификация разрывного коэффициента теплопроводности с помощью оптимизационного метода второго порядка ..... 408**

Албу А.Ф.



УДК 629.7.03

**Актуальные вопросы применения новых технологий  
для двигателей ближней перспективы**

Шарова Н.А.<sup>1</sup>; Живушкин А.А.<sup>1</sup>; Тихомирова Е.А.<sup>1</sup>;  
Кузьмин О.В.<sup>1</sup>; Малыгин С.Н.<sup>1</sup>; Соловьева А.В.<sup>1</sup>

klimov@klimov.ru

<sup>1</sup> АО «ОДК-Климов»,

***Аннотация:***

*В докладе подняты практические вопросы, связанные с экспериментами АО «ОДК-Климов» по внедрению аддитивных технологий в производственную цепочку и изготовлением с их помощью различных деталей ГТД. Обозначены потребности в развитии новых технологий и материалов.*

***Ключевые слова:***

*аддитивные технологии, вертолетный двигатель, металлопорошковые композиции, «блиск», «блинг».*

Для повышения конкурентоспособности разрабатываемых авиационных ГТД необходимо внедрение передовых технических решений в области конструкции, материалов и технологий. Аддитивные технологии, учитывая их особенности, обещают массу преимуществ.

В настоящее время в АО «ОДК-Климов» активно ведутся работы по созданию перспективных вертолетных двигателей мощностью 400, 650 и 1600 л.с. Планируется значительное количество деталей изготовить аддитивными методами. Проводятся расчетно-конструкторские и технологические проработки изготовления деталей, как «горячей», так и «холодной» частей двигателей.

Последние разработки и практические результаты в области изготовления деталей из металлических порошковых композиций (МПК) аддитивным методом свидетельствуют о том, что, на текущий момент, данная технология, в сочетании с ГИП и новыми достижениями в области технологий нанесения покрытий способна обеспечить серийное изготовление статорных деталей АГТД с приемлемым уровнем физико-механических свойств.

С учетом вышесказанного, а также очевидных преимуществ от применения аддитивных технологий (возможность получения недостижимых ранее конструкций сложных геометрических форм путем объединения нескольких деталей, снижения массы деталей, минимизация механической обработки, расхода материала и т.д.), необходимо интенсифицировать научно-исследовательскую деятельность по созданию новых отечественных порошковых материалов, изготовлению опытных и серийных партий порошков, чистых по неметаллическим включениям, с выпуском технологического паспорта на металлопорошковую композицию в короткие сроки (в настоящий момент срок подготовки паспортных характеристик материала составляет до 3-х лет). В зависимости от назначения детали в составе АГТД, необходимо разрабатывать специальные технологии аддитивного производства с выделением отдельных технологических

особенностей для ответственных деталей и начать отрабатывать соединительные технологии, такие как сварка и пайка.

В таблице 1 указана потребность АО «ОДК-Климов» в порошковых материалах для различных деталей и ожидаемые преимущества от внедрения их в серийное производство.

Таблица 1

Потребность в порошковых материалах и ожидаемые преимущества от внедрения их в серийное производство деталей ГТД (Рисунок 1)

<b>Потребность</b>	<b>Преимущества</b>
Металлический порошковый материал на основе никеля для:	
• соплового аппарата турбины компрессора	Упрощается процесс изготовления, меньше оснастки, снижение объема механической обработки
• элементов выходного устройства	Упрощается процесс изготовления, меньше оснастки, снижение объема механической обработки
• переходного корпуса между турбинами со стойками	Упрощается процесс изготовления, меньше оснастки, снижение объема механической обработки
• соплового аппарата свободной турбины	Упрощается процесс изготовления, меньше оснастки, снижение объема механической обработки
• корпуса топливной форсунки	Позволит оптимизировать конструкцию, уменьшить количество деталей
• завихрителя жаровой трубы	Позволит оптимизировать конструкцию, уменьшить количество деталей
Жаропрочный коррозионностойкий металлический порошковый материал для деталей коробки агрегатов	Позволит оптимизировать конструкцию, уменьшить количество деталей
Металлический порошковый материал на основе алюминия для деталей коробки агрегатов	Упрощается процесс изготовления, меньше оснастки, снижение объема механической обработки
Металлический порошковый материал на основе титана для элементов опор быстроходного вала редуктора	Упрощается процесс изготовления, меньше оснастки, снижение объема механической обработки

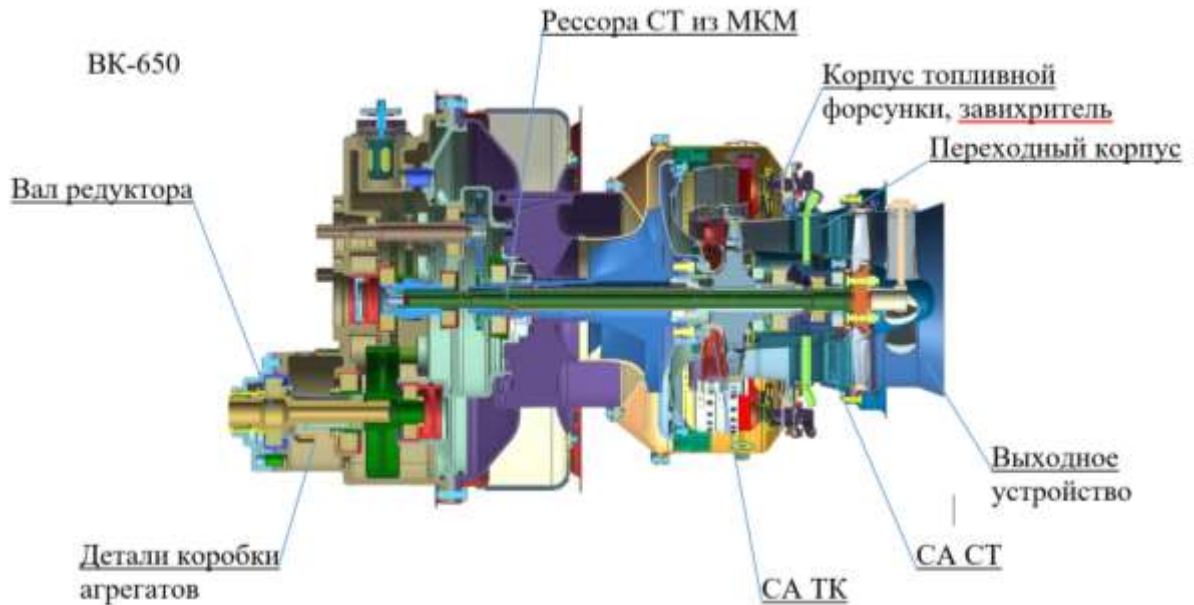


Рис. 1 – Применение порошковых материалов в ГТД

На данный момент целесообразно обобщить имеющийся в АО «ОДК» опыт работ в области аддитивных технологий, создать базу данных по свойствам металлопорошковых композиций (МПК) и в рамках совместных исследований начать испытания свойств в объеме, необходимом для паспортизации в соответствии с нормами прочности.

Требуется разработать новые методы контроля деталей аддитивного производства как на основе имеющихся методик и стандартов, так и на принципиально ином уровне (рентгеновская томография, роботизированные испытательные комплексы).

Отдельного упоминания заслуживает необходимость сокращения времени и расхода порошка на этапах отработки процесса синтеза деталей. Технологические параметры построения, а также геометрия получаемых заготовок одной и той же конечной детали может значительно отличаться в зависимости от используемого оборудования, не говоря о технологиях их выращивания. Компьютерное моделирование процесса синтеза позволяет получать предсказуемый результат с минимальным числом пробных натуральных выращиваний. На сегодняшний

день существует множество программных продуктов, позволяющих моделировать процесс построения деталей (Simufact additive, Amhyon, ESI additive, модули в ANSYS, NX и т.д.).

В целях получения конечного результата научно-исследовательской деятельности и ускорения процесса внедрения аддитивных деталей в конструкции АГТД, необходимо включать в программы НИОКР компьютерное моделирование процесса выращивания. Итогом работ должны быть кастомизированные, под имеющееся оборудование продукты, способные к быстрой адаптации и выпуску на предприятиях АО «ОДК».

Исходя из мировых тенденций развития в области аддитивного производства, имеет смысл активизировать поисковую исследовательскую деятельность в области:

- печати дисперсно-упрочненных композиционных материалов;
- интерметаллидных титановых материалов;
- керамических материалов;
- материалов с запрограммированными свойствами.

Для цифрового проектирования градиентных материалов применительно к сложно-профильным роторным деталям, таким как турбинные лопатки и рабочие колеса конструкции «блиск» и «блинг», требуется, совместно с ФГУП «ЦИАМ им П.И.Баранова», разработать согласованную программу по оценке конструкционной прочности деталей АГТД, качества материалов и методов испытания образцов и деталей, изготовленных из новых материалов по технологии селективного лазерного сплавления (СЛС).

При широком внедрении в конструкцию ГТД рабочих колес «блиск», ставших уже стандартом в зарубежных конструкциях компрессоров, а также «блинг» [1], возникает необходимость в их ремонте – восстановлении поврежденных лопаток. За рубежом для этих целей широко используют аддитивные технологии [2, 3].

Также, совместно с ФГУП «ЦИАМ», необходимо разработать методики оценки возможности допуска деталей аддитивного производства для испытаний на двигателе, оценить и узаконить объем испытаний, предшествующих постановке на двигатель, пересмотреть коэффициенты запасов. Вероятно, потребуется выпустить дополнения к «Нормам прочности...».

От ФГУП «ЦИАМ» требуется разработка подхода к допуску деталей аддитивного производства для установки их на современные двигатели, а также разработка принципов проектирования и изготовления сложнопрофильных деталей аддитивного производства совместно с представителями корпорации АО «ОДК».

Применительно к разрабатываемым перспективным вертолетным двигателям двойного назначения ВК-650, ВК-1600 и ПДВ интерес представляют наработки ФГУП «ВИАМ» в сфере металлических композиционных материалов. Часть работ уже достигла достаточно высокой степени технологической готовности. С практической точки зрения, применительно к деталям перспективных ГТД [1], целесообразно опробовать следующие решения:

1. Технология изготовления прототипа рессоры свободной турбины из волокнистого металлокерамического композиционного материала (рисунок 2).

2. Металлический композиционный материал на основе титана, армированный волокнами тугоплавких соединений и технология изготовления из него рабочего колеса компрессора типа "блиск" (рисунок 2).

3. Высокопрочный волокнистый металлический композиционный материал на основе титановой матрицы и технологии изготовления из него прототипа рабочего колеса компрессора типа "блинг" (рисунок 2).

4. Технология изготовления прототипа тандемной ступени компрессора из волокнистого металлокерамического композиционного материала на основе титановой матрицы (рисунок 3);

5. Технология изготовления конструктивно-подобного образца лопатки регулируемого направляющего аппарата компрессора из дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе алюминия (рисунок 2).

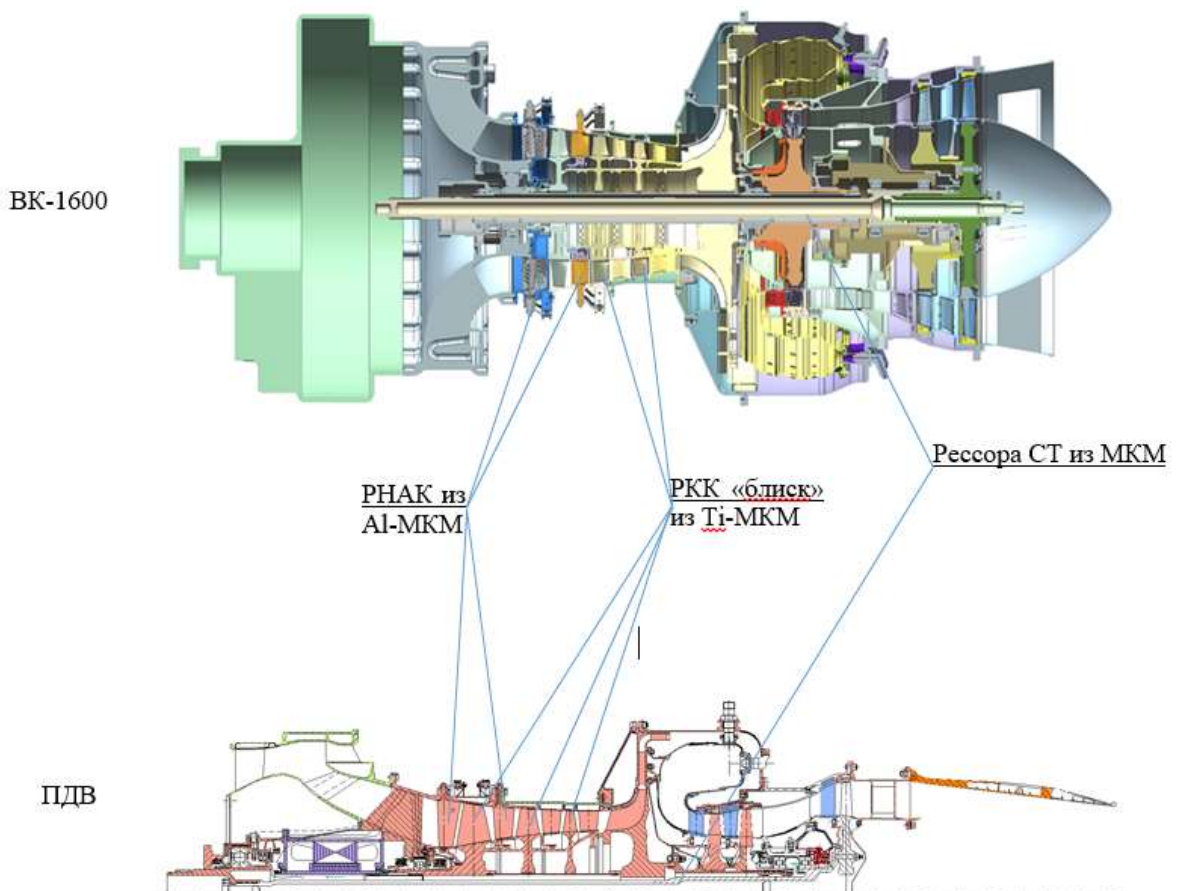


Рис. 2 – Распределение композиционных материалов в перспективных ГТД

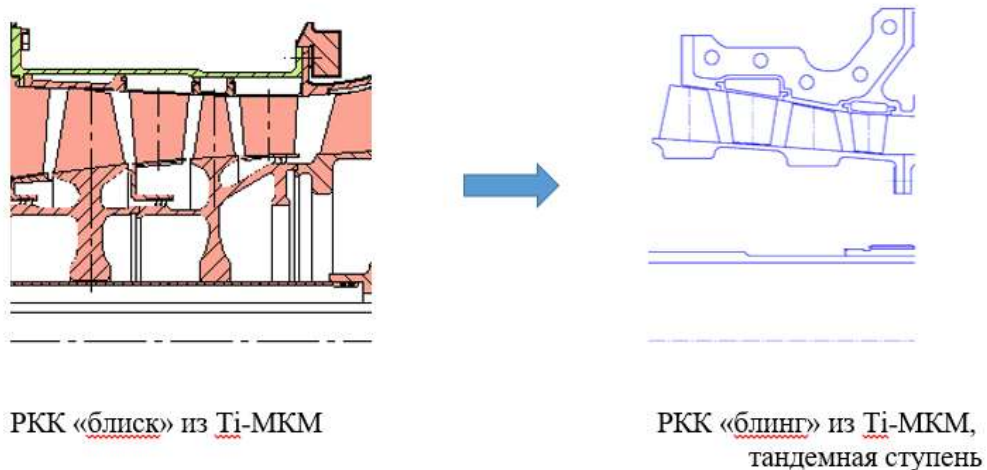


Рис. 3 – Преобразование двух «блиск»-овых ступеней компрессора в тандемную ступень типа «блинг»

Из вышесказанного следует, что:

1. Ориентация аддитивных технологий на данном этапе развития, главным образом, должна быть направлена на изготовление статорных деталей двигателя.
2. Должен быть налажен выпуск отечественных МПК требуемого качества для аддитивных технологий.
3. Необходима разработка новых методов контроля деталей из МПК.
4. Необходимо активизировать поисковую исследовательскую деятельность в области разработки новых классов материалов для аддитивного синтеза, с широким интервалом кристаллизации.
5. Целесообразно включать в программы НИОКР по аддитивным технологиям компьютерное моделирование процессов синтеза с учетом характеристик конкретного оборудования и геометрии деталей.
6. Необходимо проведение комплекса работ в части возможности использования аддитивных технологий для изготовления и ремонта роторных деталей двигателя.
7. Необходима разработка программы по оценке конструкционной прочности элементов конструкции из МПК и подхода к допуску деталей, полученных аддитивными методами, для установки их на двигатели, а также



разработка принципов проектирования и изготовления сложнопрофильных деталей.

8. Целесообразно использование готовых технологических решений ВИАМ в части МКМ в разработках перспективных АГТД.

#### Литература

1. 2001GT0283 design improvements of the EJ 200 HP compressor. From design verification engine to a future all blisk version / O.E. Kosing, R. Scharl, H.J. Schmuhl, MTU Aero Engines 80976 München, Germany, Proceedings of ASME TURBO EXPO 2001: Land, Sea, and Air June 4-7, 2001 New Orleans, Louisiana, USA.

2. Laser cladding of the titanium alloy Ti6242 to restore damaged blades / Karl-Hermann Richter, MTU Aero Engines, D-80995 Munich, Germany, Sven Orban, Steffen Nowotny, Fraunhofer Institute for Material and Beam Technology, D-01277 Dresden, Germany, Proceedings of the 23rd International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics 2004.

3. B. Stimper Using Laser Powder Cladding To Build Up Worn Compressor Blade Tips. Munich.

УДК 666.7

**Фундаментальные исследования для совершенствования  
и расширения областей применения высокопористых  
керамических материалов**

Бузник В.М.<sup>1,2</sup>, д.х.н.; Бабашов В.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.; Беспалов А.С.<sup>1</sup>;  
Гращенко Д.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Дедов А.Г.<sup>2</sup>, д.х.н.; Волошин Я.З.<sup>2,6</sup>, д.х.н.;  
Локтев А.С.<sup>2</sup>, д.х.н.; Кирюхин Д.П.<sup>3</sup>, д.х.н.; Лермонтов С.А.<sup>4</sup>, д.х.н.;  
Морозов Е.В.<sup>5</sup>, к.ф.-м.н.; Никитин Л.Н.<sup>6</sup>, к.ф.-м.н.

<sup>1</sup>ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ

<sup>2</sup>Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)  
им. И.М. Губкина

<sup>3</sup>Институт проблем химической физики РАН

<sup>4</sup>Институт физиологически активных веществ РАН

<sup>5</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Федеральный  
исследовательский центр «КНЦ СО РАН»

<sup>6</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

**Аннотация:**

*Проведены фундаментальные исследования по гидрофобизации образцов высокопористого керамического материала типа ТЗМК и исследования по катализу с применением материала типа ТЗМК в качестве носителя катализаторов.*

**Ключевые слова:**

*теплозащитный материал, фторпарафин, гидрофобность, краевой угол смачивания, влагопоглощение.*

## **Введение**

Общепринято мнение, что фундаментальные исследования необходимы для создания новых материалов, однако они не менее важны и для улучшения функциональных и эксплуатационных свойств уже существующих материалов, для совершенствования технологии их производства и создания новых сегментов рынка.

В докладе, на примере высокопористых керамических материалов (ВПКМ) марки ТЗМК, разработанные для термо- и огнезащитного покрытия космического аппарата «Буран» [1-3], демонстрируется полезность фундаментальных исследований для более глубокого понимания строения ВПКМ, процессов их взаимодействия с внешней средой, на примере водопоглощения, выявления способов модифицирования для придания новых функциональных свойств, создания на их основе принципиально новых материалов, выявления новых возможных применений материалов, в частности в области гетерогенного катализ.

Высокая пористость, достигающая 95%, в сочетании с низкой теплопроводностью оксидов, используемых при производстве материалов, обеспечивают прекрасные теплоизоляционные свойства ВПКМ. Так материал ТЗМК-10, именно он использовался в космическом аппарате «Буран», имеет: пористость – 94%, плотность – 140 кг/м<sup>3</sup>, коэффициент теплопроводности при 293К равным 0,030 Вт/(м·К) (для сравнения показатель воздуха – 0,024 Вт/(м·К), воды 0,599 Вт/(м·К)), диаметр оксидных волокон порядка 3 мкм, а размеры сообщающихся пор до 100 мкм (рис.1). Разработанная технология обеспечивает жесткое скрепление в местах соприкосновения оксидных волокон, что позволяет получить образцы в форме жестких плит (рис.1).



Рис. 1 – Изображения образцов ТЗМК и их строения по данным растровой электронной микроскопии

Если учесть, что материалы могут функционировать при температуре свыше  $1200^{\circ}\text{C}$  без значительной потери прочностных свойств, то очевидно их применение в фильтрах очистки металлических расплавов от шлаков, и в качестве муфельей в плавильных аппаратах. Другое применение в машиностроении и в транспортных устройствах для теплозащиты и вибро-, шумопоглощения. Как видно, диапазон применения ТЗМК не велик, и одна из задач обсуждаемого в статье исследования – поиск новых применений (сегментов рынка).

При наличии отмеченных достоинств, ВПКМ имеют и негативы, что ограничивает их применения. Самый главный из них – гидрофильность, образцы за 24 ч набирают воды до 700% от массы самого материала, в силу высокой пористости и капиллярного эффекта. Замена воздуха (плохого проводника тепла) на воду (хороший проводник), перечеркивает теплозащитную и теплоизоляционную эффективность ВПКМ, более того при циклическом знакопеременном термическом воздействии на водонасыщенные образцы они разрушаются. Очевидна необходимость модифицирования ВПКМ для придания гидрофобности, что существенно упростит условия их эксплуатации и хранения. Это вторая задача, решаемая в данном исследовании.

Очевидно, что искомые решения должны быть новыми и для этого потребуются оригинальные подходы, основанные на углубленных

фундаментальных решениях. По этой причине к выполнению работ были привлечены исследователи из большого числа организаций.

### **Новые подходы гидрофобизации высокопористых керамических материалов**

На первом этапе задача гидрофобизации решалась путем нанесения гидрофобных жидкостей [4] на ТЗМК, но в настоящее время технологию нельзя повторить из-за прекращения выпуска отечественной промышленностью ряда компонент, входящих в их состав. Но за время после создания ТЗМК появились принципиально новые материалы и технологические приемы, которые разумно применить.

Очевидный путь – нанесение на оксидные волокна ВПКМ тонких покрытий из гидрофобных материалов, при этом создавать покрытие желательно не только на поверхности образцов, но и по всему пористому объему. Какой материал может быть взят для покрытия? Разумно использовать фторопласт марки Ф-4 (политетрафторэтилен, тефлон), обладающий высокой гидрофобностью, отличной химической и термической стойкостью, однако из-за плохой адгезии к внешним предметам его сложно нанести на поверхность изделий, более того его надо ввести во внутренние поры образца и сделать покрытие очень тонким. Реализация оказалась не простой технологической задачей в силу того, что Ф-4 практически не растворим в основных растворителях, а его расплав обладает высокой вязкостью и абсолютно не текуч, и жидкофазные технологические приемы неприемлемы. Исследованиями, с участием авторов доклада, было установлено, что термическим переделом Ф-4 можно получить продукт, который представляет собой композицию высокомолекулярной и низкомолекулярной компонент ПТФЭ [5]. Последующие исследования показали, что низкомолекулярные фракции оказались растворимыми в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО<sub>2</sub>) [6], получаемый таким образом СК-раствор позволяет наносить фторполимерные покрытия на

твердые поверхности разной формы и любого химического состава [7]. Высокая подвижность молекул в СК-состоянии и плотность характерная для жидкостей обеспечивают проникновение молекул фторполимера в объем ВПКМ, а вариацией термодинамических условий добиваются их иммобилизацию на поверхность оксидных волокон во всем объеме. Дополнительные преимущества подхода в том, что покрытия более качественные, чем при использовании жидких технологий, из-за отсутствия сил поверхностного натяжения, и супертонкие (порядка десятка нм), что исключает большой расход достаточно дорогого полимера. А потому подход заманчив для гидрофобизации ВПКМ с нанесением фторопластового покрытия по всему объему пористого материала. Проведенными исследованиями было показано, что метод эффективен для гидрофобизации ТЗМК: если исходный образец ТЗМК при помещении в воду тонет в течении нескольких секунд и разрушается под действием воды, то обработанный не тонет годами, при сохранении исходной формы; начальный угол смачивания капли воды равен  $155^\circ$ , что соответствует супегидрофобному состоянию, а при выдержке во влажной среде до пяти часов уменьшается до  $147^\circ$ , что соответствует категории высокогидрофобных материалов (рис. 2) [8, 9].

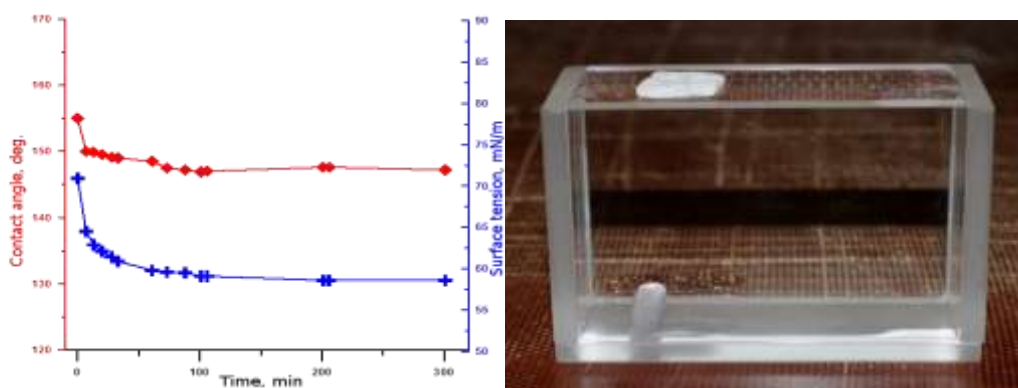


Рис. 2 – Показатели угла смачивания модифицированного образца ТЗМК от времени пребывания во влажной среде и демонстрация его плавучести в воде

Гидрофобное покрытие волокон имеет место по всему объему образца, это доказывают элементный состав поверхности волокон на поверхности и

изломах образцов, полученных ЭДС исследованиями электронных микроскопических изображений.

При всех достоинствах предлагаемого подхода, он не свободен от недостатков, основной из которых – ограничение размеров обрабатываемого образца объемом реактора, что делает технически сложным модифицирование крупногабаритных ВПКМ-изделий. Проведенные авторами доклада исследования позволили получить информации о характере взаимодействия низкомолекулярных фторполимеров с ТЗМК и предложить способ гидрофобизации без привлечения технологий сверхкритических жидкостей, на который в ВИАМ оформлено «ноу-хау» [10].

Дополнительной критикой отмеченного метода со стороны химиков является тот факт, что молекулы покрывающего вещества не образуют ковалентной химической связи с поверхностью волокон, а потому не имеют хорошей адгезии, хотя показатели по гидрофобности сохраняются при многочасовом пребывании во влажной среде. Поэтому совместно с сотрудниками ИФАВ РАН метод сверхкритических флюидов был применен для иммобилизации на волокна ТЗМК молекул изопропиловых спиртов (ИПС). Его особенностью, в отличие от растворения фторполимеров в СК-СО<sub>2</sub>, в том, что использовавшиеся ИПС и ГФИПС (гексафторизопропиловый спирт) одновременно являются и растворителем, и наносимым на поверхность гидрофобизирующим материалом, последнее обеспечивается за счет -CH<sub>3</sub>, -CF<sub>3</sub>-групп, привитых к поверхности волокон [11], иммобилизованных по ниже приведенной схеме (рис. 3).

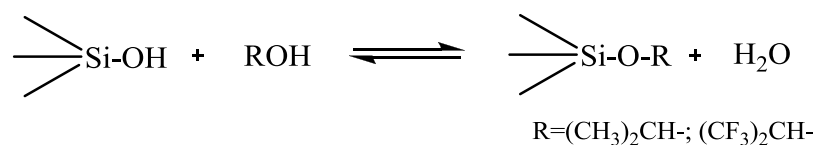


Рис. 3 – Схема иммобилизации ИПС на поверхности кварцевого волокна

Проведенные исследования показали, что, несмотря на химическое связывание спиртов с керамической подложкой, результат хуже, чем при нанесении фторопластовых покрытий. Первоначальные значения углов смачивания модифицированных таким методом образцов достаточно высоки –  $127^\circ$  для ИПС и  $132^\circ$  – для ГФИПС соответственно, но при пребывании обработанных образцов во влажной среде резко ухудшаются показатели углов смачивания. Если через 4 часа пребывания во влажной среде он падает у обработанного ИПС образца до  $95^\circ$ , то у обработанного ГФИПС – до нулевого значения (капля впитывается быстрее, чем проводится эксперимент). При увеличении времени контакта материала с водой происходит обратимость реакции этерификации кремниевой кислоты в приведенной выше схеме, что приводит к обратному появлению полярных Si-OH групп на поверхности кварца. Следовательно, химическое связывание иммобилизуемых молекул не всегда гарантирует устойчивость гидрофобного покрытия.

В ИПХФ РАН разработан криогенный радиационно-химической метод иммобилизации на поверхности оксидов фторуглеродных олигомеров. Его суть в следующем: в реактор для радиационного облучения гамма-квантами помещается подложка, в нашем случае кварцевое волокно, и вводится газообразный тетрафторэтилен (ТФЭ), затем производится охлаждение жидким азотом, что приводит к конденсации ТФЭ на волокне в твердой фазе, затем проводится облучение источников гамма-квантов. В результате этого происходит появление радиационных дефектов на поверхности кварцевых волокон и радикалов в ТФЭ. После нагрева облученной смеси выше температуры плавления ТФЭ происходит активация продуктов радиолиза, приводящая к образованию химической связи Si-O-CF<sub>n</sub>. Далее в этом месте происходит наращивание фторолигомера длиной до 100 звеньев [CF<sub>2</sub>], которые «лежат» на поверхности кварца образуя гидрофобное покрытие. Химическое связывание оказывается более прочным, и гидрофобность



модифицированного волокна сохраняется при контакте с влажной средой [12]. Ограничением метода является использования радиационного излучения, технологические сложности, усложняющие производительность; метод применим для волокон, но не применим для ТЗМК, у которого будет происходить теневой эффект для радиационного облучения.

Если поры ТЗМК заполнить аэрогелем (материалом с пористостью до 99% и размером пор порядка 20 нм), то образуется иерархический мультипористый композиционный материал, в котором в микропорах размещается нанопористый аэрогель. При заполнении ТЗМК аэрогелем из метилтриметоксисилана ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ), обладающего гидрофобными свойствами, гидрофобность передается композиту, при этом водостойкость зависит от типа СК-растворителя, которым производится сушка при создании аэрогеля. Изопропиловый спирт позволяет получить композит с лучшими гидрофобными показателями. Такие композиты имеют определенные перспективы применения, но необходимо их дополнительное исследование.

В таблице 1 приведены позитивны и ограничения рассмотренных выше технологий.

Таблица 1

Достоинства и недостатки технологий гидрофобизации ВПКМ

Фторпарафины в СК- $\text{CO}_2$	Криорадиолит ПТФЭ	СК-спирты	Гидрофобные ИКМ
Достоинства			
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Позволяет наносить ультратонкие сплошные ФП-покрытия на волокна ВПКМ во всем его объеме, улучшая гидрофобные, протекторные, трибологические характеристики;</li> <li>• Долговременная эксплуатация и хранение материалов при высокой влажности с сохранением высокой гидрофобности</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Химическая прививка полимеров к подложке;</li> <li>• Возможность прививки фторуглеродных, виниловых и других мономеров;</li> <li>• Возможность прививки на подложки различной природы;</li> <li>• Длительная эксплуатация материалов при высокой влажности</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Возможность химической прививки гидрофобных молекул к поверхности оксидных волокон</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Химическая прививка гидрофобных групп к поверхности волокон в виде тонкого сплошного покрытия и заполнение микропор ВПКМ аэрогелем;</li> <li>• Повышение значений прочности и удельной поверхности ВПКМ;</li> <li>• Длительная эксплуатация и хранение материалов при высокой влажности и в воде</li> </ul>

Фторпарафины в СК-CO <sub>2</sub>	Криорадиолиз ПТФЭ	СК-спирты	Гидрофобные ИКМ
Недостатки			
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Низкая адгезия к поверхности оксидных волокон;</li> <li>• Ограничение габаритов образцов объемом реактора</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Технологические сложности метода (техника безопасности, воздействие излучения на подложку);</li> <li>• Необходимость низких температур и ограниченность объемом камеры</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Потеря гидрофобных свойств во влажной среде</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ограничение габаритов материала объемами реактора</li> </ul>

Понимание природы водопоглощения ТЗМК, требует углубленного изучения, для этого могут быть полезны метод ядерного магнитного резонанса и магнитной резонансной томографии протонов. Их применение позволит изучить микроскопические особенности водопоглощения исходных и модифицированных образцов ТЗМК: определить пути миграции и абсорбции молекул воды в поры материала, количественно описать параметры водопоглощения, выявить влияния структурного строения, дефектности и типа модифицирования образцов на процесс водопоглощения. Было обнаружено необычное заполнение водой ТЗМК материалов – отсутствие фронта водонасыщения с поверхности вглубь образцов; обнаружены внутренние области абсорбции воды (рис. 3). Явление сопровождается эффектом «гигроскопической памяти» – последующее (после просушки водонаполненных образцов) замачивание полностью сохраняет конфигурацию водонаполненных зон, при увеличении скорости водопоглощения на порядки [13]. Наблюдаемое скопление воды внутри образца обусловлено особенностями пористости по объему образца, вследствие технологических условий его синтеза – внутренняя часть образцов менее плотная и в избытках пор происходит накопление воды. Темные края образцов, скорее всего, связаны не с отсутствием воды, а с её динамическими свойствами, она скорее находится в связанном состоянии – молекулы воды сильно взаимодействуют с поверхностью волокон, что сказывается на их подвижности и возможности фиксации методом МРТ.

Отработаны технологические приемы, позволяющие устранить «гигроскопическую память» и сделать водонасыщение фронтальным с фиксацией скоростей фронта.

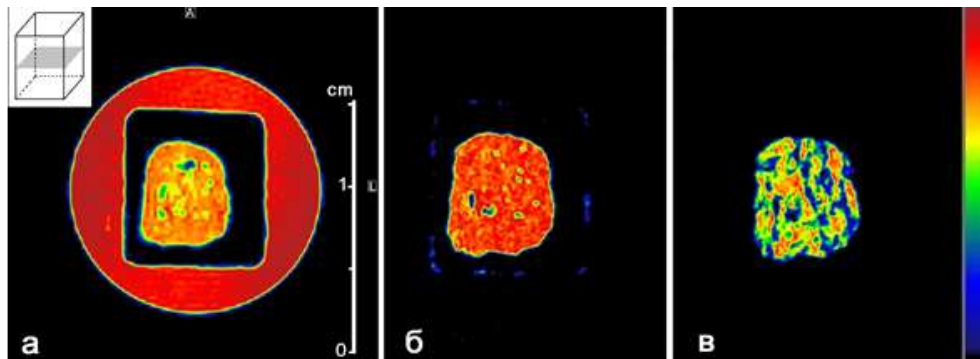


Рис. 4 – Магнитно-резонансные томограммы образцов ТЗМК в форме параллелепипеда (вид сверху); красный круг – пробирка заполненная водой: через 2 часа пребывания в воде (а), сразу после извлечения из воды (б), через 24 часа после пребывания на открытом воздухе (в)

Показано как качественно и количественно гидрофобизация образцов влияет на процесс водопоглощения и степень защищенности материала от воды при модифицировании образцов. Если необработанный образец насыщается при первом замачивании в течении двух часов, а при повторном через 5 минут, то обработанные образцы не сорбируют воду и после 19 суток пребывания в воде под гнетом.

Какие же фундаментальные исследования потребовались, что бы обеспечить гидрофобизацию образцов: а) создание низкомолекулярных гидрофобных фторолигомеров; б) установление факта растворимости низкомолекулярных фторполимеров в СК-СО<sub>2</sub>; в) разработка способов иммобилизации гидрофобных веществ в ВПКМ посредством СКФ-технологий; г) разработка способов получения композиционных высокопористых материалов с иерархической структурой, обеспечивающих гидрофобность ВПКМ; д) разработка методик МРТ-исследований микроскопических особенностей водопоглощения ВПКМ.

Эти исследования позволили получить следующие практические результаты: а) разработан ряд эффективных методов гидрофобизации ВПКМ;

б) созданы композиционные материалы с мими/микро/нано иерархической пористостью; в) разработаны методики МРТ-контроля водопоглощения ВПКМ; г) улучшена функциональность ВПКМ по хранению и эксплуатации.

### **Каталитические применения высокопористых керамических материалов**

По своим физико-химическим свойствам и особенностям морфологического строения ТЗМК удовлетворяют требованиям предъявляемым матрицам для гетерогенных катализаторов: высокая удельная поверхность; топология пор такова, что обеспечивает хороший контакт и проток газообразных и жидких реагентов; материалы обладают требуемыми прочностными характеристиками; их химический состав обеспечивает нужную химическую и термическую стойкость; и наконец оксиды металлов наиболее любимые матрицы у специалистов, занимающихся гетерогенным катализом из-за их эффективности. Разумно применить ТЗМК для создания новых катализаторов. В девяностые годы делалась такая попытка, но не были получены положительные результаты по ряду причин, одна из которых, несомненно, отсутствие предварительных фундаментальных исследований.

Создание катализатора сложная задача, как правило, она ведется по принципу «проб и ошибок», который трудозатратный и не самый эффективный. Его применение связано, с тем, что: «Исследования механизма катализа ведутся более 175 лет, но научные основы предвидения каталитической активности так до сих пор и неясны» [14]. Удача получения эффективного катализатора во многом определяется опытом и интуицией исследователей.

Специалистами из ВИАМ и Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина были проведены требуемые исследования, что привело к обнадеживающим результатам. На основе многолетнего опыта изучения гетерогенного катализа, были выбраны типы

перспективных каталитических центров, а также выявлены процессы, в которых они имеют перспективу применения. Были разработаны методы формирования каталитических центров по всему объему ВПКМ. Испытана каталитическая активность более 10 образцов.

Разрабатывая новые катализаторы, разумно ориентироваться на перспективные химические процессы, один из которых – получение из метана синтез-газа (СГ, смеси CO и H<sub>2</sub>) [15, 16]. Данный процесс позволяет получать ценный интермедиат для синтеза ряда важных продуктов нефтехимии и H<sub>2</sub> для водородной энергетики. К перспективным процессам, способным составить конкуренцию действующим процессами получения СГ на основе паровой конверсии метана, относятся кислородная конверсия метана (ККМ) и углекислотная конверсия метана (УКМ). Первый процесс протекает по схеме  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ , он экзотермический и потому менее затратен по энергетике и позволяет получать СГ состава H<sub>2</sub>/CO = 2. Процесс УКМ протекает по схеме  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$  и позволяет получать СГ с соотношением H<sub>2</sub>/CO = 1. Данный процесс важен и с экологической точки зрения, поскольку позволяет утилизировать парниковые газы – CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>, а также в качестве сырья для процесса можно использовать возобновляемое сырье – биогаз. К числу других перспективных процессов относятся: одностадийное получение этилена из метана (реакция окислительной димеризации метана, ОКМ) [17] и переработка возобновляемого сырья - растительных масел в компоненты моторных топлив [18] и спиртов (изобутанола) в олефины C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>[19].

Исходя из опыта авторов в разработке и применении катализаторов, как наиболее вероятные в получении положительного результата были выбраны оксиды и соли металлов. В табл.2 приведены катализаторы с центрами, давшими положительные результаты.

Типы каталитических центров и их каталитические показатели.

№	Каталитический центр	Тип реакции	Температура процесса, °С	Конверсия/ селективность
1	$\text{NdNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ @ТЗМК	ККМ	800 – 990	99 – 100%/ 99 – 100%
2	$\text{NdNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ @ТЗМК	УКМ	780 – 930	99 – 100%/ 99 – 100%
3	$\text{Li}_2\text{WO}_4+\text{MnCl}_2$ @ТЗМК	ОКМ	800 – 990	57% / 17%
4	ТЗМК	Конверсия изобутанола	340 – 400	100% / 67%
5	ТЗМК	Гидроконверсия рапсового масла	600	100% /64%

Катализаторы получали по следующей схеме: исходный ВПКМ измельчали до частиц размером 1–2 мм и погружали в водные растворы соответствующих солей. Выпаривали воду и полученный композит подвергали термической обработке для разложения солей до оксидов.

Испытания каталитической активности полученных материалов проводились в обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа с карманом для термопары; конец термопары располагался в центре слоя катализатора, не контактируя с ним. Анализ состава продуктов проводили методом ГЖХ [18–20].

Данные табл. 2 показывают, что созданные катализаторы на основе ВПКМ показали результаты, перспективные для практического применения. Они имеют низкую плотность, но при одинаковом объеме загрузки показывает результаты, не уступающие аналогам с большей плотностью, что позволит в 2–3 раза уменьшить расход катализатора. Насыпной объем стандартных катализаторов массой 1 кг составляет 1–1,5 литра. Катализаторы на базе ВПКМ будут значительно легче и при таком же объеме загрузки их потребуется не более 0,5 кг.

Из проведенных испытаний следует, что созданные катализаторы на основе ВПКМ-матриц имеют обнадеживающие результаты. Отметим, что в четвертом и пятом испытаниях (табл. 2) использовался только ТЗМК, без

введения специальных каталитических центров, иными словами сам пористый материал проявляет каталитические свойства.

Другим типом каталитических центров, апробируемых в данной работе, стали клатрохелаты – клеточные комплексы с ионом металла, инкапсулированным в трехмерной полости макрополициклического лиганда и, в значительной мере, изолированным от влияния внешних факторов [19]. Был осуществлен синтез и изучено строение ряда клатрохелатных комплексов d-металлов (Fe, Co и Ru); для примера на рисунке 5 приведены химические структуры ряда комплексов этого типа.

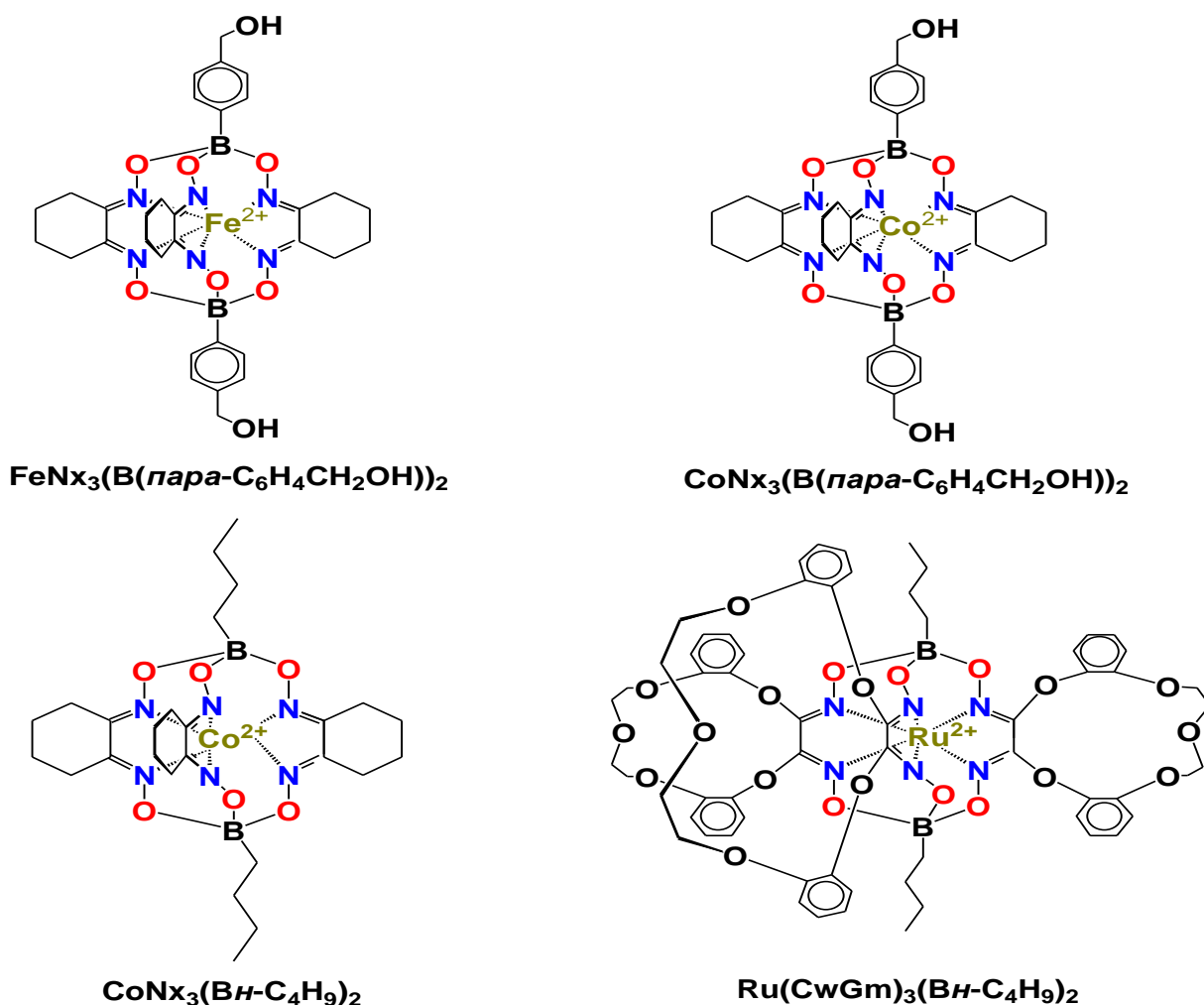


Рис. 5 – Химические структуры ряда клатрохелатных комплексов d-металлов (Fe, Co и Ru)

Были синтезированы и другие клатрохелатные комплексы (всего 21 соединение), их структура и состав установлены с использованием

элементного анализа, масс-спектрологии, спектров ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{11}\text{B}$ , ИК- спектроскопии и ЭСП, а также, в некоторых случаях прямым рентгеноструктурным анализом их монокристаллов.

Полученные комплексы были иммобилизованы на поверхность керамических волокон материалов, благодаря наличию терминальных реакционноспособных и полярных групп в молекулах клатрохелатных комплексов железа, рутения и кобальта (рисунок 6).

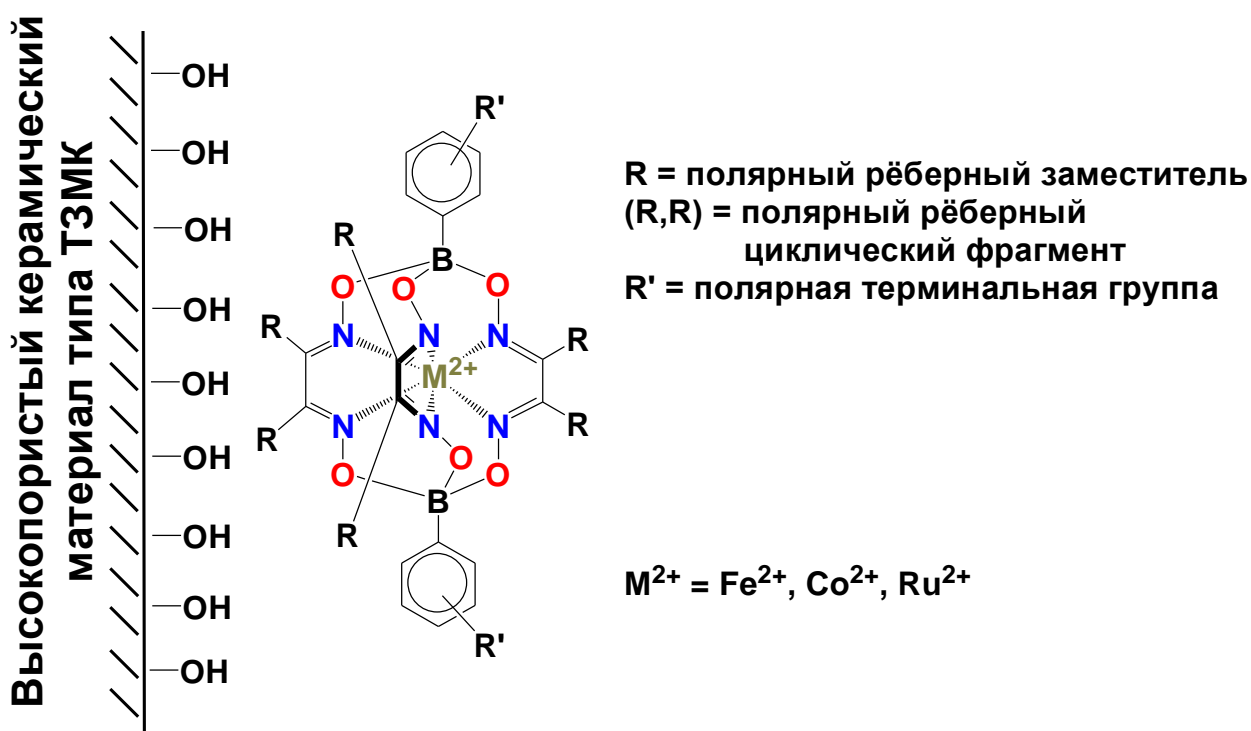


Рис. 6 – Иммобилизация функционализированных клатрохелатов железа, рутения и кобальта на поверхность высокопористых керамических материалов

Иммобилизация высокоинтенсивно-окрашенных в видимой области (450–500 нм) комплексов с терминальными полярными группами была осуществлена растворением комплексов в хлористом метиле и нанесением раствора на образец, что обеспечило проникновение комплексов в поры ТЗМК. Полученная система высушивалась на воздухе, что позволяло осуществить сильную физическую сорбцию клатрохелатов металлов с терминальными полярными группами. Затем полученный образец промывали



небольшим количеством хлористого метилена, визуально контролируя удаление комплекса, который не был иммобилизован. Иммобилизация полученных клатрохелатов, на поверхность керамических волокон была изучена с использованием набора физических методов исследований, включая ЭСП, РФЭС и XANES и др.

Изучение каталитических свойств полученных клатрохелатсодержащих керамических материалов в реакциях КKM и УKM проводили в обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа с карманом для термопары; конец термопары располагался в центре слоя катализатора, не контактируя с ним. Размер частиц катализатора составлял 1 – 2 мм, его масса 0,2 г, а содержание соответствующего клатрохелатного комплекса составляло 0,050 г. Свободный объем реактора при проведении КKM заполняли кварцевой крошкой. В реактор подавали неразбавленные инертным газом смеси  $\text{CH}_4$  с  $\text{O}_2$  или  $\text{CO}_2$  (чистота 99.9%). Соотношение  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ ;  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ . Скорость подачи газовых смесей составляла 15 л/г в час. Катализатор разогревали в течение 1 ч до заданной температуры в токе смеси  $\text{CH}_4$  с  $\text{O}_2$  или  $\text{CO}_2$ , далее температуру в реакторе варьировали. Анализ состава продуктов проводили методом ГЖХ по методике [20].

Результаты экспериментов по КKM (табл. 3) показали, что иммобилизация клатрохелатов железа и кобальта (II) с терминальными полярными группами в их апикальных заместителях не повлияла на результаты превращений метан – кислородной смеси. Видно, что как на самом ТЗМК, так и на образцах, содержащих клатрохелаты железа и кобальта (II), преимущественно протекают некаталитические термохимические процессы. Выходы CO и водорода не превышали 23%. Не проявил себя и комплекс на основе рутения  $(\text{Ru}(\text{CwGm})_3(\text{Вн-C}_4\text{H}_9)_2)$ .

Таблица 3

Результаты экспериментов по превращению метан – углекислотной смеси в присутствии клатрохелатсодержащих материалов на основе ТЗМК

Каталитическая система	Температура, °С	Конверсия CH <sub>4</sub> , %	Выход, %			
			CO	H <sub>2</sub>	CO	C <sub>2+</sub>
ТЗМК	900	37	20	15	8	9
	920	40	21	17	10	9
	950	45	22	19	12	11
	900	40	21	15	10	9
	850	38	19	12	11	8
ТЗМК + Ru(CwGm) <sub>3</sub> (Вн-С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	700	15	0	1	12	3
	750	27	1	3	18	8
	850	23	1	5	19	4
	900	23	2	7	20	1
ТЗМК + FeNx <sub>3</sub> (В( <i>para</i> -С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> СН <sub>2</sub> ОН)) <sub>2</sub>	900	39	21	15	10	8
	920	40	22	19	9	9
	950	43	22	20	11	10
	900	40	21	15	10	9
	850	36	20	12	9	7
ТЗМК + CoNx <sub>3</sub> (В( <i>para</i> -С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> СН <sub>2</sub> ОН)) <sub>2</sub>	900	39	21	16	13	5
	920	40	22	17	13	5
	950	46	23	23	17	6
	900	38	21	15	12	5
	850	37	19	13	13	5

Более интересные результаты были получены при изучении углекислотной конверсии метана (таблица 4) с использованием комплексов Ru(CwGm)<sub>3</sub>(Вн-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, иммобилизованным в пористую матрицу ТЗМК.

Таблица 4

Результаты экспериментов по превращению метан – углекислотной смеси в присутствии клатрохелатсодержащих материалов на основе ТЗМК

Каталитическая система	Температура, °С	Конверсия CH <sub>4</sub> , %	Конверсия CO <sub>2</sub> , %	Выход, %		
				CO	H <sub>2</sub>	C <sub>2+</sub>
ТЗМК	900	10	11	1	5	7
	920	11	12	0	6	8
	950	14	13	1	9	10
	900	7	9	0	4	7
	850	3	4	0	1	1
ТЗМК + CoNx <sub>3</sub> (BH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	900	12	13	1	6	11
	920	13	13	0	7	19
	950	24	15	2	16	16
	900	9	12	0	5	11
	850	5	6	0	1	2
ТЗМК + Ru(CwGm) <sub>3</sub> (BH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	900	85	91	82	82	0
	700	68	62	40	52	0
	800	81	86	71	79	0
	900	95	98	95	95	0
	950	95	98	91	91	0

Катализатор на основе ТЗМК с иммобилизированным комплексом CoNx<sub>3</sub>(BH-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, который не содержит терминальных полярных групп и, поэтому, был использован для сравнения как контрольный, практически не образовывал CO, но показал значительный (до 19%) выход продуктов конденсации метана, содержавших до 9% этилена и до 10% пропилена и бутенов. Рутенийсодержащий катализатор на основе матрицы ТЗМК, не проявивший активности в реакции ККМ, проходивших в смеси метан – кислород, оказался активным и селективным катализатором УКМ в синтез-газ. Этот катализатор с иммобилизированным на нем комплексом Ru(CwGm)<sub>3</sub>(BH-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, нагретый до 900°С в потоке эквимолярной смеси CO<sub>2</sub> и метана, показал выход CO и водорода мол. 82% в пересчете на сумму

поданных  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . При понижении температуры до  $700^\circ\text{C}$ , выходы водорода и  $\text{CO}$  составили 40 и 52%, соответственно. Последующее увеличение температуры до  $800^\circ\text{C}$  позволило увеличить выход  $\text{H}_2$  до 60 – 71%, а  $\text{CO}$  – до 79%, а дальнейший нагрев до  $900^\circ\text{C}$  привел к выходу  $\text{CO}$  и водорода до 95%. При  $950^\circ\text{C}$  выходы этих продуктов уменьшились, но сохраняли высокие значения (88–91%). После контактирования с воздухом, вышеупомянутый отработанный катализатор УКМ потерял активность, что может быть связано с необратимым окислением каталитически-активной рутенийсодержащей системы. Таким образом, иммобилизация на материале ТЗМК клатрохелатного комплекса рутения  $\text{Ru}(\text{CwGm})_3(\text{Вн-С}_4\text{Н}_9)_2$  позволила получить активный и селективный катализатор превращения метан – углекислотной смеси в СГ состава  $\text{H}_2/\text{CO}=1$ .

Просматривается зависимость выхода компонент от температуры, при которой реализуется процесс.

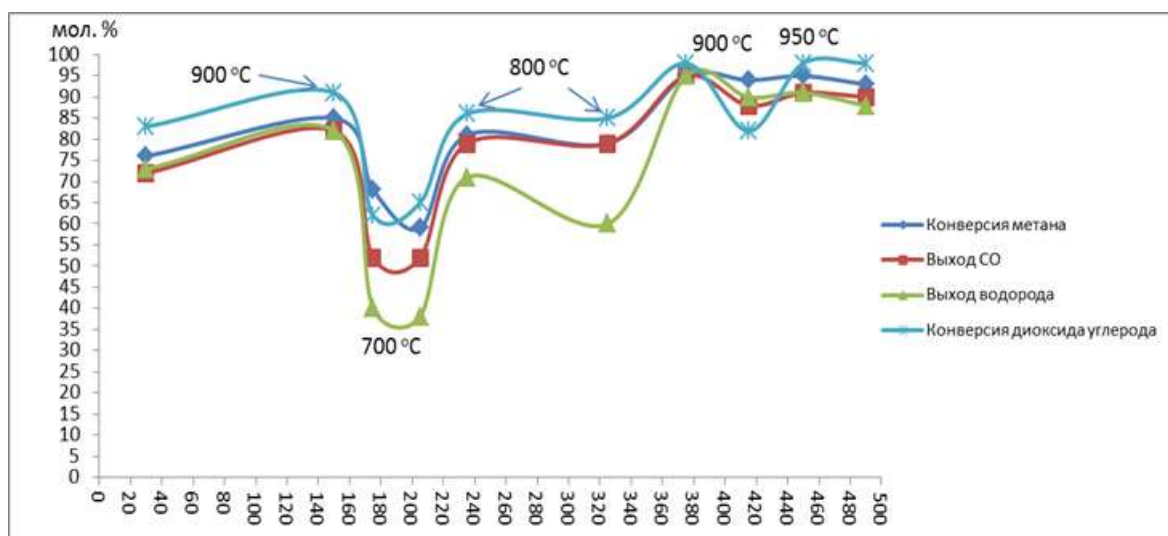


Рис. 6 – Температурная зависимость эффективности катализатора  $\text{Ru}(\text{CwGm})_3(\text{Вн-С}_4\text{Н}_9)_2@ТЗМК$

Использование катализаторов на основе клатрохелатсодержащих материалов для углекислотной конверсии метана может минимизировать основной недостаток процесса – сильного зауглероживания катализатора, что снижает их производительность и ресурс использования. С другой стороны,

использование комплексов обеспечивает каталитический процесс на одном, изолированном матрицей из продуктов превращений клатрохелатного лиганда, атоме рутения, что существенно уменьшает расход этого редкого и дорогостоящего металла.

Какие же исследования создали фундамент получения катализаторов на основе ВПКМ: а) выбор типа катализаторов; б) определение химических процессов, в которых создаваемые катализаторы могут быть эффективными; в) синтез каталитических центров и исследования их строения; г) разработка технологий иммобилизации каталитических центров в ВПКМ и получение катализаторов; д) испытание созданных материалов на каталитическую активность.

Эти исследования позволили получить следующие практические результаты: а) созданы катализаторы с ВПКМ-матрицами и каталитическими центрами на основе оксидов и солей металлов, перспективные при конверсии метана в СГ и при переработке биотоплива; б) созданы и апробированы катализаторы с ВПКМ-матрицами и каталитическими центрами из клатрохелатных комплексов рутения, перспективные при углекислотной конверсии метана в СГ; в) показано, что в ряде процессов ВПКМ проявляют каталитическую активность без введения дополнительных каталитических центров.

### **Выводы**

Представленный в докладе материал на конкретном примере демонстрирует важность фундаментальных исследований для расширения функциональных возможностей уже существующих материалов и выявления новых областей их применения, для чего требуется сотрудничество отраслевых и академических научных организаций.

## Литература

1. Belunova L.V., Gribkov V.N., Chernyak A.I., Mizyurina G.T., Mordovin O.A. and Mukhanova E.E. *United States Patent № 5.569.423*, 1996.
2. Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы. *Российский химический журнал*. 2010. Т. 54. № 1. С. 12–19.
3. Доспехи для «Бурана». *Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран»* /Под общ. ред. акад. РАН Е.Н. Каблова. М.: Фонд «Наука и жизнь». 2013. 128 с.
4. Китаева Н.С., Муханова Е.Е., Деев И.С. Высокотеплостойкие гидрофобные покрытия для теплозащитного материала на основе кварцевого волокна // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №6. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.02.2013).
5. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, применение / под ред. В.М. Бузника.- Томск: Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.
6. Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галеев Э.Е., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров. *Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)* 2008, т. LI, 33, С. 56–65.
7. Галлямов М.О. (Коллоидная химия)
8. Каблов Е.Н., Бузник В.М., Гращенков Д.В. И др. Гидрофобный пористый керамический материал и способ его получения. Патент на изобретение RUS 2630523 28.06.2016.
9. Беспалов А.С., Бузник В.М., Гращенков Д.В. и др. Гидрофобизация пористых керамических материалов с применением технологии СК-CO<sub>2</sub> // *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52. № 4. С. 431–437.3
10. Технологическая рекомендация. ТР 1.2.2584-2017.
11. Лермонтов С.А., Сипягина Н.А., Малкова А.Н. и др. Технология гидрофобизации высокопористых теплозащитных материалов с использованием спиртов в сверхкритическом состоянии // *Химическая технология*. 2018. Т. 19. № 3. С. 119–124.

12. Кирюхин Д.П., Беспалов А.С., Бузник В.М. и др. Применение низкотемпературной пострадиационной прививочной полимеризации политетрафторэтилена для гидрофобизации пористых керамических материалов на основе оксидных волокон // Перспективные материалы. 2018. № 10. С. 54–62.

13. Morozov E.V., Buznik V.M., Bepalov A.S. et al. Magnetic Resonance Imaging of Water Absorption by Highly Porous Ceramic Materials//Dokl.RAS.Chem (2019).

14. Буянов Р.А., Мишаков И.В. Физико-химический наноробот в нанотехнологии. Химия в интересах устойчивого развития. Т. 27, (2019), С. 219–227.

15. Rodrigues L.M.T.S., Silva R.B., Rocha M.G.C., Bargiela P., Noronha F.B., Brandão S.T. // Catal. Today. 2012. V. 197. P. 137.

16. Zeng S., Zhang X., Fu X., Zhang L., Su H., Pan H. // Appl. Catal. B. 2013. V. 136–137. P. 308.

17. Chalupka K.A., Jozwiak W.K., Rynkowski J., Maniukiewicz W., Casale S., Dzwigaj S.// Appl. Catal. B. 2014. V. 146. P. 227.

18. Исаева Е.А., Локтев А.С., Мухин И.Е., Беспалов А.С., Бузник В.М., Дедов А.Г., Новые катализаторы на основе высокопористых керамических материалов для переработки газового и возобновляемого сырья в продукты нефтехимии, Сборник тезисов 14 Конф. «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Черноголовка, Россия, 14–16 сентября 2018, С. 105.

19. Voloshin Y.Z., Belaya I.G., Krämer R. Cage metal complexes: clathrochelates revisited, Springer, Heidelberg (2017).

20. Дедов А.Г., Локтев А.С., Иванов В.К., Быков М.А., Мухин И.Е., Лиджиев М.М., Рогалева Е.В., Моисеев И.И. // ДАН. 2015. Т. 461. № 4. С. 426. [Doklady Physic. Chemistry. 2015. V. 461. Part 2. P. 73.]

УДК 625.143.525:513.3

## **Тенденции применения полимерных и композиционных материалов на железнодорожном транспорте**

Волохов Г.М.<sup>1</sup>, д.т.н.

vnikti\_odpi@list.ru

<sup>1</sup>АО «Научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт подвижного состава (АО «ВНИКТИ»)»

### ***Аннотация:***

*В соответствии со сложившейся структурой железнодорожного транспорта выделены предпочтительные направления применения пластмасс и композитов на их основе. Изложены возможные критерии их использования в декоративных – отделочных целях, для несущих элементов конструкций и в качестве вибро- или шумопоглощающих адсорберов.*

### ***Ключевые слова:***

*пластмассы, композиты, армирование, прочность, критерии прочности.*



Железнодорожный транспорт (**ЖТ**) традиционно структурируется как сочетание и взаимодействие составляющих:

- подвижного состава (**ПС**) включающего в себя локомотивы, вагоны, моторвагонный **ПС** и специальный (**ПС**);
- *пути*, состоящего из собственно дорожного полотна, мостов, туннелей и необходимых сооружений, как-то путепроводы и пересечений;
- *станций*, принимающих и отправляющих платформ;
- локомотивных и вагонных *депо*, их инфраструктур, ремонтных заводов **ПС** и *пути* и подъездных путей к ним.

В каждом из составляющих **ЖТ** находят своё место для применения пластмассы и композиционные материалы на их основе (**ПиКМ**). При этом очевидным критерием их применимости по количественным и качественным показателям по отношению к традиционным материалам, например, стали – является соотношение «цена – качество – долговечность».

Условно всё многообразие материалов **ПиКМ** применяемых на **ЖТ** можно классифицировать по основному конструкционному назначению на несущие и *несущие* нагрузку функции детали. В соответствии с изложенным посылом классификацию **ПиКМ** представляется возможным выстроить по *направлениям* их использования:

**1.** Отделочные пластмассовые материалы (**ПМ**) применяемые для элементов экстерьера и интерьера **ПС**, *пути*, *станций* и *депо*, имеющие в своей основе только закладные для крепления, но не несущие нагрузки – изготавливаются из однородных по объёму пластмасс;

**2.** *Несущие* нагрузку детали – изготавливаются из армированных по объёму пластмассовых композиций, в которых *функцию прочности выполняет силовой каркас из отличных по свойствам материалов*, а *функцию жёсткости обеспечивает пластмассовый наполнитель* с гарантированной адгезией между ними;

**3. специальные ПиКМ для снижения уровней вибрации и адсорбции звукового давления – шумопоглощения.**

Соответственно по указанным направлениям можно гипотетически выстроить критерии их применения в дополнение к уже изложенному соотношению «цена – качество – долговечность» по сравнению с традиционными материалами.

По *направлению* № 1, как указывалось это достаточность прочности крепёжных закладных и адгезии их материала с основным изделием, обеспечивающих надёжное восприятие ветровых и инерционных нагрузок.

По *направлению* № 2 на стадии проектирования с многовариантными расчётами методом конечного элемент возможен критерий прочности неоднородных материалов Писаренко - Лебедева

$$\chi_{0,2} \cdot \sigma_i + (1 - \chi_{0,2}) \cdot \sigma_1 \cdot A^{1-I} \leq [\sigma], \quad (1)$$

где  $\chi_{0,2}$  – параметр, характеризующий степень участия в макроразрушении сдвиговой деформации, создающей благоприятные условия для разрыхления

материала и образования трещиноподобных дефектов ( $\chi_{0,2} = \frac{\sigma_{0,2P}}{\sigma_{0,2C}}$ , где

$\sigma_{0,2P}$ ;  $\sigma_{0,2C}$  – условные пределы текучести при растяжении и сжатии соответственно. Обычно для параметра  $\chi_{0,2}$  строят температурную

зависимость, в соответствии с которой  $\chi_{0,2} = 1$  при нормальной температуре (293 К) и  $\chi_{0,2(213\text{ К})} = 0,88$  при температуре 213 К;  $\sigma_i$  – интенсивность

напряжений, рассчитываемая по гипотезе предельного состояния, получившей название удельной энергии формоизменения [82];  $\sigma_1$  – первое главное напряжение;  $A$  – константа, зависящая от вида имеющихся в металле дефектов и от размеров образца-детали ( $A = 0,65 \div 0,85$ , а в практических расчетах принимается равной 0,75, при этом погрешность не превышает 8 %;

$I$  – параметр напряженного состояния, отражающий жесткость нагружения;  $[\sigma]$  – величина допускаемых напряжений.

Практическое использование параметра  $I$  весьма затруднено на этапе выбора материала по причине неопределенности реальной конструкции и ее нагруженности. Поэтому обычно его величину сводят в зависимости от сложности напряженного состояния к таблице.

Таблица

Жесткость нагружения в зависимости от вида напряженного состояния

Вид напряженного состояния	Параметр $I$
Линейное $\sigma_1$	<b>1</b>
Двухосное растяжение $\sigma_2 = 0,5 \sigma_1$	<b>1.77</b>
Двухосное равномерное растяжение $\sigma_1 = \sigma_2$	<b>2.02</b>
Двухосное растяжение – сжатие $\sigma_2 = -0,5 \sigma_1$	<b>0</b>
Чистый сдвиг $\sigma_2 = -\sigma_1$	<b>0.22</b>

Анализ критерия показывает, что при нормальной температуре ( $\chi_{0,2} = 1$ ) он вырождается в известное выражение  $\sigma_i \leq [\sigma]$ . При температуре 213 К и наиболее неблагоприятном ( $I = I_{\max}$ ) двухосном равномерном растяжении) он приобретает вид

$$0.88 \cdot \sigma_i + 0.24 \cdot \sigma_1 \leq [\sigma]. \quad (2)$$

При практическом использовании критерия (1) в виде (2) максимальные значения величин  $\sigma_i$ ,  $\sigma_1$  берут из проектировочных расчетов металлоконструкции, реализуемых в виде картин изолиний эквивалентных ( $\sigma_i$ ) и главных ( $\sigma_{1,2,3}$ ) напряжений методом конечных элементов либо по результатам испытаний аналогов.

Изложенный подход проектирования применительно к композитным материалам требует экспериментального подтверждения «*конструкционной прочности*» по сопротивлению усталости натурной несущей детали в диапазоне нагрузок обеспечивающих заданный коэффициент запаса.

По *направлению* № 3 представляется актуальным использовать сэндвичи из синтетических материалов, эффективно поглощающих вибрацию и внешний шум до приемлемого – нормативно-допустимого уровня по нормативным документам, как правило, ГОСТ на общие технические условия и специализированных, например:

ГОСТ Р 50951–96 Внешний шум магистральных и маневровых тепловозов. Нормы и методы измерений.

ГОСТ 32206–2013 Специальный железнодорожный подвижной состав. Внешний шум. Нормы и методы определения.

УДК 621.763+621.74.04

## **Производство точных деталей из структурированных многофазных материалов**

Семенов А.Б.<sup>1</sup>, к.т.н.

semenov.ab@bk.ru

<sup>1</sup>*МГТУ им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)*

### ***Аннотация.***

*Анализируются существенные изменения, происходящие в металлургии машиностроения, опирающиеся в теоретическом и в практическом плане на технологические свойства неньютоновских структурируемых сред. Обсуждается ряд проблемных вопросов и примеры эффективного использования технологий, получивших в технической литературе название металлургии тиксотропных материалов.*

### ***Ключевые слова:***

*порошки, инжекционное литье, тиксотропия, металлургия тиксотропных материалов.*

На долю российской металлургии приходится свыше 5 процентов мирового производства стали, 11 процентов алюминия, 21 процент никеля, 27,7 процентов титана, страна обеспечивает около 10 процентов оборота международной торговли металлопродукцией в натуральном выражении. Доля экспорта продукции составляет до 40 % в черной металлургии и до 85 % – в цветной [1]. Однако новые способы производства деталей из широкого спектра конструкционных материалов металлургическими методами, объединяемые сегодня общим названием «**Металлургия тиксотропных материалов** – Thixotropic metallurgy [2, 3]», продукция и технологии, завоевывающие мировой рынок, пока только импортируются в Россию. Ликвидация критической зависимости России от зарубежных технологий и импортируемой промышленной продукции стран ЕС, США, Японии, Китая – одно из главных условий перехода к качественно новому технологическому укладу и эффективной рыночной стратегии.

«Металлургия тиксотропных материалов» – это сегодня целая отрасль заготовительных производств машиностроения, объединившая достижения порошковой металлургии и инжекционного литья под давлением. Представленная на рис. 1 **система подготовки металлических сплавов для переработки литьем**, названная «металлургией современных тиксотропных материалов», опубликована в США в 2006 году. Металлургия тиксотропных материалов строится на использовании так называемых **RHEO-, THIXO- и MIM-**технологий. Термины THIXO- и MIM-, ставшие привычными для мирового машиностроения, вошедшие в практику производств и более 10 лет присутствующие в международных стандартах, включая стандарты ISO, у нас практически не используются и чаще всего даже не известны отечественным специалистам [4, 5].

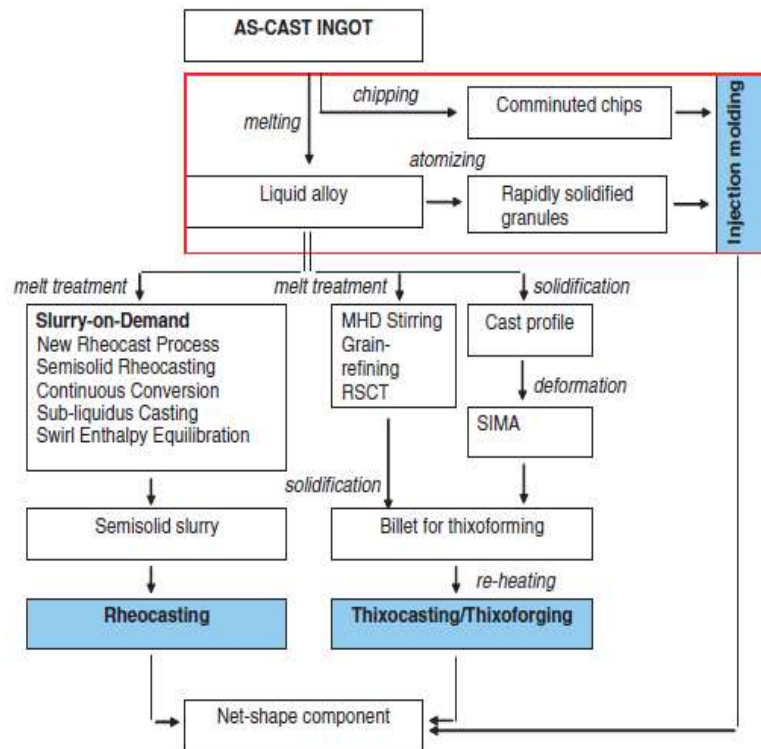


Рис. 1 – Металлургия современных тиксотропных материалов – революция в литейном производстве [3]

Родившаяся в 1972 году идея, сравниваемая сегодня с «революцией в литейных технологиях», не нашла отражения ни в одной из действующих программ материаловедческой подготовки специалистов для отечественного машиностроения. В то же время современные ТИХО-технологии подготовки к литью детали позволяют сегодня использовать в каждом зарубежном легковом автомобиле массового производства более 150 кг алюминиевых сплавов, преимущественно марок А357 и А356. Эффективность новых производств, достигнутая ужесточением стандартов (составов) сплавов по содержанию примесей, растворенных газов, использованием первичных алюминиевых сплавов и подготовленной тиксоструктурой, гарантирует более высокую прочность у аналогов по сравнению с механическими свойствами вторичного сплава АК7 (АК7пч). Один из таких литейных материалов, сплав Thixalloy 650 (Al+7Si+0.65Mg) с повышенным содержанием магния, обладает следующими свойствами при различных режимах термообработки: Т5:  $\sigma_{0,2} = 200$  МПа,  $\sigma_B = 300$  МПа,  $\delta = 6\%$ ; Т6:  $\sigma_{0,2} = 260$  МПа,  $\sigma_B = 350$  МПа.

$\delta = 7 \%$ . По MIM продукции есть цифра по стоимости продаж, которая в 2010 году составила около 1,1 млрд долларов, а к 2020 году приблизится к 3 млрд.



Рис. 2 – Процессы металлургии современных тиксотропных материалов

Сегодня металлургия современных тиксотропных материалов – это действительно настоящая революция в литейном производстве точной детали, имеющая свои три источника и три составные части. Рассмотрим эту схему подробнее (рис. 2). **Порция металла** требуемого состава предварительно плавится и **готовится для придания материалу нового функционального качества – текучести в твердожидком состоянии**. Используются три источника текучести твердожидкой среды, реализуемой под воздействием сдвигов.

Это:

– *придание тиксотропных свойств жидкому металлу* (группа процессов на левой половине рисунка, связанная с изготовлением суспензии или твердой тиксозаготовки);



– *придание тиксотропных свойств твердому металлу* через полное повторное затвердевание и деформирующую обработку (SIMA-процесс);

– распыление (измельчение для Mg) металла и *придание тиксотропных свойств твердому гранулированному металлу* (изготовление фидстока – смеси полимерных и порошковых компонентов).

Три составные части формообразования фасонной детали:

– *реолитье* (группа металлургических процессов, позволяющих подготовить в литейном цехе и использовать для заливки в литейную форму твердожидкий металл – металлическую суспензию, обладающую тиксотропными свойствами);

– *тиксолитье/тиксостамповка* (группа металлургических процессов, позволяющих подготовить тиксозаготовку на специализированном предприятии, – твердый порционный металлический слиток, покупаемый и превращаемый в литейном или кузнечном цехе в твердожидкую металлическую суспензию с тиксотропными свойствами, и поэтому пригодную для литья/штамповки);

– *MIM, PIM* (группа физико-химических процессов, позволяющих подготовить на специализированном (или собственном) предприятии фидстоки – функциональные металло-полимерные композиционные материалы, превращаемые непосредственно в литейном оборудовании в суспензию, пригодную для литья).

Резко растет использование специализированного оборудования (рис. 3). Общее количество машин для инъекционного литья, представленное цифрой 198 шт. в 2005 году, к 2010 достигло 1450 шт. В России же даже к 2019 году не появилось ни одной машины, производящей промышленную продукцию тиксо-методами; не более 15 специализированных машин сегодня используется и для инъекционного литья полимерно-порошковых смесей.

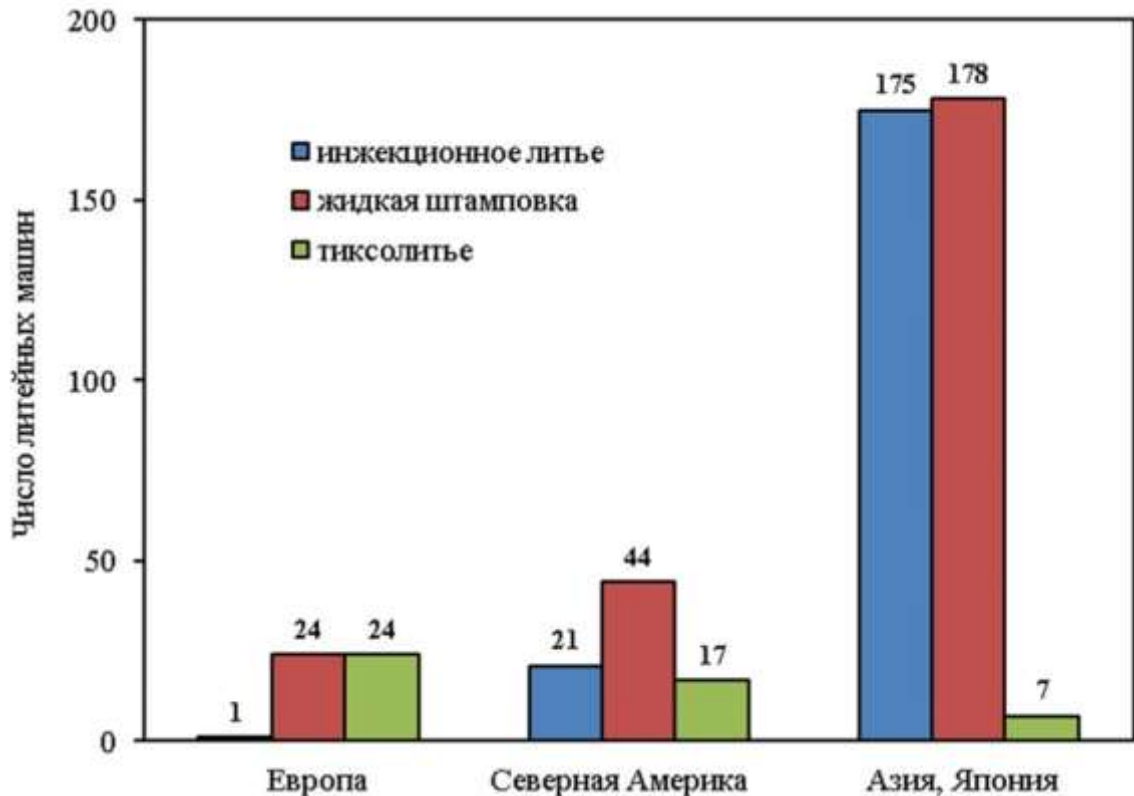


Рис. 3 – Количество специализированного оборудования, использованного в мире в 2005 году для инжекционного литья, штамповки жидкого металла и тиксолитья [3]

ТНХО- и РИМ – это ресурс машиностроения будущего [6]. Параметры качества деталей, изготовленных этими методами, по сложности формы, качеству поверхности детали, разнообразию материалов, производительности заметно превосходят качество изделий, изготовленных конкурирующими методами (рис. 4). Однако в нашей стране нет ни одного промышленного предприятия с коммерческим производством изделий методами тиксоформинга, и можно назвать лишь два-три коммерческих промышленных предприятия, освоивших МИМ технологию, выполняющих заказы машиностроителей, но лишь с частичной гарантией качества изделий.



Рис. 4 – Примеры деталей, изготовленных зарубежными производителями МИМ – методом: а) – детали огнестрельного оружия [6]; б) – лопатка двигателя из сплава IN718 [7]; в) – детали эндопротеза из сплава Ti6Al4V [8]; г) – завихритель двигателя из сплава Hastelloy X [6]

Особенно привлекательны эти технологии в условиях серийного и массового производства. Они позволяют:

- *уменьшить использование материала до абсолютно необходимого, увеличивая одновременно нагрузки, т.е. позволяют формировать новую концепцию функций и технологичности детали;*
- *уменьшить время подготовки серийного производства детали;*
- *уменьшить стоимость детали;*
- *изготавливать детали из материалов с плохой обрабатываемостью, так как сложные геометрические переходы могут формироваться с высокой размерной точностью сразу без механической обработки;*
- *изготавливать МИМ детали с более высокими механическими свойствами, меньшими допусками, чем литье по выплавляемым моделям.*

Освоение РИМ производств позволяет найти новые источники роста отечественной оборонной и гражданской промышленности за счет разворота

от существующей концепции высокоскоростной механической обработки металлургических полуфабрикатов к широкомасштабному производству точных заготовок фасонных деталей из металлов и керамик с использованием современных технологий формообразования. Внедрение таких технологий позволит по-новому посмотреть на вопросы технологичности широкого круга деталей, применяемых в разных отраслях отечественного машиностроения, а также существенно расширит набор эффективных конструкторско-технологических решений при производстве перспективных образцов техники. Однако существует целый ряд проблемных вопросов ТНХО- и МІМ-технологий. Ниже перечислены некоторые из них.

Это:

- Доступные для переработки сплавы и критерии их пригодности.
- Проблема структурно свободной жидкости в общей доле жидкой фазы суспензии.
- Принципы управления течением, бездефектным заполнением формообразующих полостей, ликвацией (расслоение компонентов) и компенсацией усадки формуемой детали при использовании высоконаполненных суспензий (управление расходом и управление давлением подпрессовки).
- Принципы конструирования технологической оснастки, проблема конструирования питателя литниковой системы.
- Корректная и пригодная для моделирования общая реологическая модель суспензии.
- Технологические пробы, пригодные для оценки параметров используемой реологической модели суспензии.
- Новая концепция функций и технологичности детали: МІМ или АМ.

– Объемная усадка, коробление и спекаемость при использовании наполненных твердыми частицами полимеров ( $p\nu T$ -диаграммы литевых материалов в PIM технологиях).

– Механические, теплофизические и технологические свойства конкретных материалов.

Достаточно подробно эти проблемные вопросы рассмотрены в публикациях [9-18]. На одной из предшествующих конференций, проводимых ФГУП «ВИАМ», нами была рассмотрена одна из этих проблем: «AM (SLS) и/или PIM? Практическая значимость выбора технологического маршрута». Современный уровень знаний о реологическом поведении жидкой капли, созданной лучом лазера у безопорной виртуальной границы контура формируемой детали в подвижном насыпном слое порошка, порождает целый ряд проблем управления формированием таких границ в поле тяжести при работе с тяжелыми металлами, создает серьезные проблемы для технологов (верхняя строчка на рисунке 5). Возможность многократного увеличения показателей качества таких границ порождает основное преимущество MIM метода производства аналогичной детали.



Рис. 5 – Два маршрута изготовления детали «Завихритель»

Производство изделий из жаропрочных сплавов остается одним из наиболее закрытых разделов МИМ сплавов и МИМ метода производства. Возможности таких материалов и их переработки были проанализированы в докладе [10]. МИМ – там, где решаются вопросы производства и снижения стоимости продукции. На рис. 5 приводится пример реализации возможной, относительно простой технологической цепи производства детали «завихритель» из порошкового материала МИМ методом. В то же время на рис. 4(г) показана одна из современных конструкций завихрителя авиационного двигателя, представленных в открытой печати (2016-й год), изготовленная специалистами фирмы Alliance MIM SA (Франция). В конкуренции методов АМ (селективное лазерное сплавление, SLS) и МИМ, остро протекающей в Европе и США, специалисты фирмы отдали предпочтение МИМ технологии. Сложная деталь диаметром 47 мм изготовлена из жаропрочного порошкового сплава Hastelloy X. Потенциально такая деталь могла бы быть изготовлена АМ методом, но возникли сомнения в возможности организации всех поддержек, в гарантиях точности геометрии всех мелких отверстий и стоимости производства. Последнее обстоятельство оказалось самым решающим, поскольку требуемый объем производства составил более 1000 шт/год. Монолитное изделие получено совместным спеканием сборки из четырех изготовленных отдельно «зеленых» деталей.

Проведенное в 2016 г. совместно с ФГУП «ВИАМ» исследование сплава ЭП648-ВИ показало [11], что параметры качества деталей, изготовленных этими методами, по сложности формы и качеству поверхности детали выше у МИМ. В результате разработан отечественный фидсток, исследованы структурные особенности сплава ЭП648 в детали, изготовленной МИМ-методом. Установлено, что тонкая, менее 10 мкм, так называемая пылевая фракция порошка сплава ЭП648, является перспективным материалом для получения МИМ методом сложнопрофильных высокоточных деталей с качеством поверхности, соответствующем

чистовому точению. Извлечение двух фракций и их параллельное использование позволяет увеличить выход годного получаемого порошка до 80–85 % от массы плавки [11]. Продолжая затем эти исследования, мы установили, что фидсток с наполнителем ЭП648-ВИ может быть изготовлен со связующими системами из отечественных компонентов, пригодными как для каталитического, так и для растворо-термического способов удаления [12].

Ряд деталей для новых реактивных двигателей фирмы PRATT & WHITNEY изготовлены MIM и AM методами. Обоснование выбора технологического маршрута специалистами фирмы PRATT & WHITNEY приводится на рисунке 6.

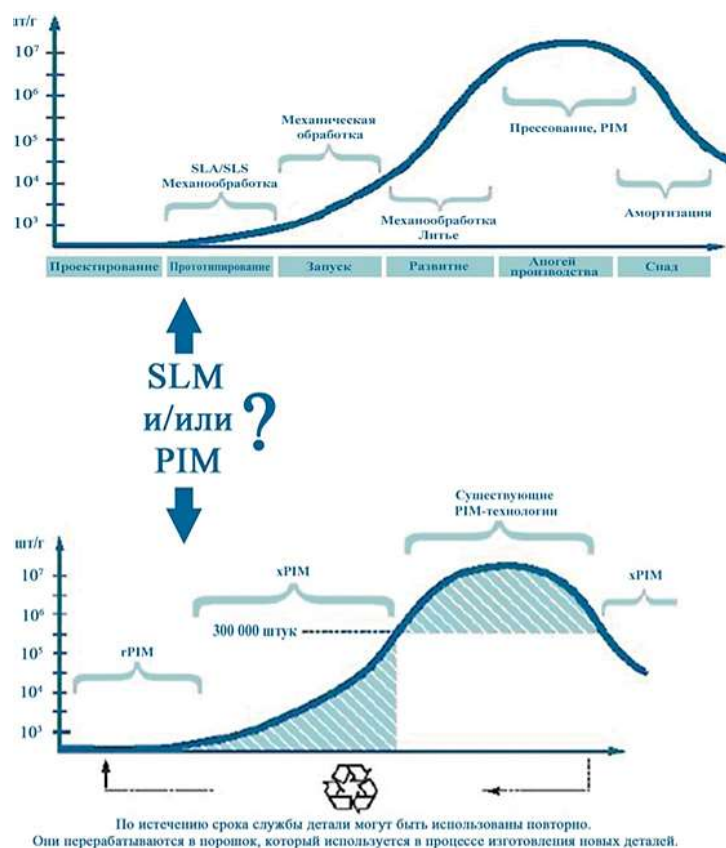


Рис. 6 – Анализ и выбор перспективного маршрута производства детали массового спроса для авиационного двигателя [7]

Зарубежные фирмы, освоившие оба способа, чаще выбирают МИМ. На рисунке 7 представлена фотография наземных испытаний нового реактивного двигателя PW1524G ([www.pratt-whitney.com](http://www.pratt-whitney.com)), часть деталей которого изготовлена АМ и МИМ методами.



Рис. 7 – Наземные испытания двигателя Pure Power PW1524G [19]

По мнению специалистов фирмы Alliance MIM SA (Франция) [6], продукция которой представлена на рис. 3а и 3г, «АМ – это для работников цифрового мира специалистов Силиконовой Долины, тогда как МИМ – для специалистов промышленности. АМ там, где творчество и созидание, МИМ – там, где решаются вопросы производства и снижения стоимости продукции». В перспективе у названной фирмы МИМ производство лопаток авиационных двигателей из жаропрочных сплавов, которые не могут быть получены традиционным литьем или изготовлены механической обработкой, длиной до 300 мм.

В рамках технологической платформы «Материалы и технологии металлургии» [1] подробно обсуждаются задачи мобилизации потенциала развития металлургии Российской Федерации и дальнейшие задачи обеспечения условий для повышения технического уровня отечественной металлообрабатывающей промышленности (приоритет 2010–2025 годов). Отмечается, в частности, что «... В отличие от «большой металлургии», в «металлургии» наиболее обоснованно и эффективно применение механизмов



прямой государственной поддержки. В частности, представляется обоснованным рассмотреть вопросы о расширении практики долгосрочного контрактования и планирования, о финансировании НИОКР». К сожалению, все последние годы приоритеты инновационной деятельности отечественных промышленных предприятий и государственных органов по отношению к ТНХО- и ММ-технологиям неуклонно смещаются от интеллектуальной (научно-исследовательской) исключительно к практической, внедренческой стадиям инновационного цикла. Работа межфакультетской лаборатории «Новые способы и технологии литья» МГТУ им. Н.Э. Баумана проходит только в рамках инициативных работ и ряда ОКР, выполненных за счет средств федерального бюджета.

#### Литература

1. Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии». URL: <http://mtmtp.ru/> (дата обращения: 20.05.2019).
2. O'Donnell R. L. Advanced thixotropic metallurgy, a revolution in casting technology //Die Cast. Eng. – 2005. – Vol. 49. – No 1. – P. 50-54.
3. Czerwinski F. Semisolid Processing – Origin of Magnesium Molding // Magnesium Injection Molding. Boston: Springer, 2008. P. 81-147. doi: 10.1007/978-0-387-72528-4\_2
4. Semenov A.B., Fomina O.N., Muranov A.N., Kutsbakh A.A., Semenov B.I. The Modern Market of Blank Productions in Mechanical Engineering and the Problem of Standardization of New Materials and Technological Processes // Advanced Materials & Technologies. – 2019. – No 1. P. 3-11. doi: 10.17277/amt.2019.01.pp.003-011
5. Ngo T.B., Semenov A.B., Semenov B.I. Thixoforming of Wrought Aluminum Alloy 1973 //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications, 2019. – Vol. 285. – P. 203-209. doi: 10.4028/www.scientific.net/ssp.285.203

6. Schlieper G. Alliance MIM: France`s MIM leader prepares for opportunities in the aerospace sector // PIM-International. 2016. Vol. 10. No. 4. P. 41-48.

7. Baril E. [et al]. Powder Injection Molding (PIM) for Low Cost Manufacturing of Intricate Parts to Net-Shape. – National research council of Canada boucherville Quebec (Canada) industrial materials institute, 2006. 14 p.

8. Schlieper G. Silicon Plastic: Metal Injection Moulding drives innovation in the luxury eyewear sector // PIM-International. 2016. Vol. 10. No. 3, P. 63–70.

9. Семенов Б.И., Куштаров К.М. Производство изделий из металла в твердожидком состоянии. Новые промышленные технологии: учеб. пособие для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010. 223 с.

10. Семенов Б.И., Семенов А.Б., Муранов А.Н. Переработка и свойства суперсплавов, пригодных для МИМ. Современные жаропрочные деформируемые никелевые и интерметаллидные сплавы, методы их обработки. Сборник материалов конференции, Москва 13 ноября 2015 г., М: ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ, 2015, 10 с.

11. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Оспенникова О.Г., Семенов Б.И., Семенов А.Б., Королев В.А. Металлопорошковые композиции жаропрочного сплава ЭП648 производства ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ в технологиях селективного лазерного сплавления, лазерной газопорошковой наплавки и высокоточного литья полимеров, наполненных металлическими порошками // Известия высших учебных заведений. Машиностроение, 2016, т. 678, № 9, С. 62–80. doi: 10.18698/0536-1044-2016-9-62-80

12. Семенов А.Б., Логачев И.А., Евгенов А.Г., Гусаков М.С., Первушин А.В., Куцбах А.А., Муранов А.Н., Семенов Б.И. Опыт и перспективы использования отечественной сырьевой базы для производства точных малогабаритных деталей из поликристаллических жаропрочных сплавов МИМ-методом // Сборник материалов V Международной конференции

«Аддитивные технологии: настоящее и будущее», Москва 22 марта 2019 г., М.: ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. С. 344–360.

13. Semenov A.B., Gavrilenko A.E., Semenov B.I. Next-generation casting technologies and their adaptation and development in Russia: I. At the beginning of a new technological paradigm // Russian metallurgy (Metally). 2016. No 13. P. 1231-1240. doi: 10.1134/S0036029516130152.

14. Семенов А.Б., Муранов А.Н., Семенов Б.И. Литейные технологии нового поколения, их освоение и развитие в России. Ч. 2-1. Физическая природа и особенности моделей материалов с тиксотропными свойствами // Технология металлов. 2016. № 8. С. 8-17; № 9. С. 7–18.

15. Муранов А.Н., Семенов А.Б., Куцбах А.А., Семенов Б.И. Удельный объём и особенности уплотнения при формовании порошок-полимерных смесей с воск-полипропиленовым связующим // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2019.

16. Нго Т.Б., Семенов А.Б., Семенов Б.И. Тиксоформуемость и свойства литейного поршневого сплава АЛ25 // Технология легких сплавов. 2014. № 2. С. 78–87.

17. Семенов А.Б., Семенов Б.И. Две парадигмы технологий литья изделий из металлов // Известия вузов. Машиностроение. 2017. № 5. С. 79–98. doi: 10.18698/0536-1044-2017-5-79-98

18. Семенов А.Б., Муранов А.Н., Куцбах А.А., Семенов Б.И. Инжекционное литье структурированных многофазных материалов // Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования. 2017. Т. 18. № 4. С. 407–425. DOI: 10.22363/2312-8143-2017-18-4-407-425

19. Williams N. MIM continues to progress in the aerospace sector // PIM-International. 2015. Vol. 9. No. 2. P. 1.

УДК 669.245

**Жаропрочный коррозионностойкий сплав на никелевой основе для изготовления крупногабаритных сопловых лопаток газотурбинных установок**

Логашов С.Ю.<sup>1</sup>; Козлов П.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Лубенец В.П.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Скоробогатых В.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.

sulogashov@cniitmash.com; pakozlov@cniitmash.com;  
vp-lub@mail.ru; vnskorobogatykh@cniitmash.com

<sup>1</sup> ГНЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Москва

***Аннотация:***

*В данной работе проведено компьютерное моделирование состава и свойств нового жаропрочного никелевого сплава предназначенного для изготовления крупногабаритных сопловых лопаток газотурбинных установок.*

***Ключевые слова:***

*никелевый сплав, жаропрочность, крупногабаритные сопловые лопатки, газотурбинные установки.*

## 1 Введение

Ранее выполненные исследования никелевых коррозионностойких жаропрочных сплавов для литья рабочих лопаток с равноосной структурой IN738LC, IN792, в которых углерод был заменен на бор, показали перспективность данного подхода для повышения эксплуатационных характеристик изделий и снижения брака при литье [1].

Взяв за основу указанные исследования в Российской Федерации с использованием компьютерной программы был разработан специальный жаропрочный сплав с узкими интервалами легирующих элементов для литья крупногабаритных толстостенных сопловых лопаток газотурбинных установок, в которых содержание бора и углерода не превышает 0,1 и 0,02 массовых процента, соответственно.

Основная техническая проблема изготовления крупногабаритных сопловых лопаток – это достижение минимального уровня пористости. Как правило, это достигается за счет введения дополнительной технологической операции, горячего изостатического прессования в газостате. Отлитые же из нового жаропрочного сплава сопловые лопатки с равноосной структурой будут иметь минимальный уровень пористости: 0,2-0,4% по сравнению с 1,0–1,5% для жаропрочных сплавов с традиционным легированием [2] и при этом свойства металла сопловых лопаток на вырезанных образцах не будут отличаться от свойств отдельно отлитых образцов-свидетелей.

Целью проведенной работы являлась разработка нового жаропрочного коррозионностойкого сплава на никелевой основе для изготовления крупногабаритных сопловых лопаток газотурбинных установок с повышенной технологичностью, не уступающего по служебным характеристикам существующим материалам.

## **2 Прогнозирование служебных характеристик с помощью компьютерного моделирования при разработке новых сплавов**

Внедрение в повседневную инженерную практику методов компьютерного проектирования новых жаропрочных сплавов открыло широкие возможности в области оценки расчетным путем комплекса физических свойств, а также технологических и служебных характеристик жаропрочных сплавов [3, 4, 5]. Начиная с 1990-х годов, в ведущих российских авиационных и энергетических турбостроительных компаниях стали внедряться компьютерные программы, позволяющие по химическому составу опытных композиций расчетным путем прогнозировать характеристики жаропрочности на длительный ресурс, что существенно ускорило разработку новых и перспективных жаропрочных сплавов.

В настоящей работе разработка опытной композиции никелевого жаропрочного коррозионностойкого сплава для крупногабаритных сопловых лопаток газотурбинных установок, также выполнялась с применением компьютерной программы, разработанной в АО «НПО «ЦНИИТМАШ» для прогнозирования служебных характеристик прямым расчетом по химическому составу. Компьютерная программа с высокой достоверностью определяет для литейных жаропрочных сплавов все структурно независимые характеристики (физические, технологические и т.д.), в том числе и показатели жаропрочности. Для последнего применялись: универсальное уравнение жаропрочности, трехточечные экстраполяции по уравнению Ларсена-Миллера [6].

Проведенная оценка погрешностей определения физико-механических и технологических характеристик жаропрочных сплавов на базе более 100 композиций различных материалов, в первую очередь, по коэффициентам множественной корреляции, значения которых для основных показателей сплавов не превышают 0,92-0,95, дает основание утверждать, что служебные свойства определяются с погрешностью не более ~ 5%.

В работе [7] получено уравнение на основе анализа результатов 24 испытаний в тиглях (75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 25% NaCl) при 900<sup>o</sup>C ряда никелевых сплавов:

$$\text{Lg } q = -1,13 - 0,13\text{Cr} - 0,41\text{Hf} + 0,01\text{Ti} + 0,01\text{Nb} + 0,02\text{Co} + 0,11\text{Al} \\ + 0,34\text{W} + 0,44\text{Mo} + 0,67\text{Ta};$$

где  $q$  – потери металла, мм.

Данная зависимость была взята за основу в программе АО «НПО «ЦНИИТМАШ», и с использованием накопленного опыта разработки коррозионностойких жаропрочных сплавов уточнены коэффициенты для проведения расчетов для существующих сплавов и нового материала.

Важнейшим параметром обеспечения повышенных прочностных и пластических характеристик жаропрочных сплавов является отсутствие выделения охрупчивающих топологически плотно упакованных фаз при наработке и стабильность фазового состава в течение всего ресурса элементов оборудования. Поэтому оценку структурной стабильности ответственных деталей из жаропрочных сплавов и прогнозирования выпадения в них охрупчивающих фаз, необходимо проводить на стадии выплавки шихтовой заготовки и с учетом последующих термических воздействий при технологических переделах и в процессе наработки.

В одной из первых работ [8] для оценки структурной стабильности  $\gamma$ -твердого раствора сплава было предложено уравнение расчета  $N_V$  (электронных вакансий матрицы за вычетом части элементов, входящих в карбиды и бориды), ат. %:

$$N_V = 0.66\text{Ni} + 1.71\text{Co} + 2.66\text{Fe} + 3.66\text{Mn} + 4.66(\text{Cr} + \text{Mo} + \text{W}) \\ + 5.66\text{V} + 6.66\text{Si}$$

Дальнейшим развитием методики предсказания появления охрупчивающих фаз в жаропрочных сплавах стал метод Факомп, уточнивший расчет  $N_V$  и давший новый параметр  $Md_\gamma$ , учитывающий

электроотрицательность и ионный радиус легирующих элементов матрицы [9]. Вид уравнения для расчета  $Md_v$ , ат%:

$$Md_v = 0,717 Ni + 0,787 Co + 1,142 Cr + 1,55Mo + 1,655 W + 1,9Al + 2,271 Ti + 2,224 Ta$$

Оба уравнения  $N_v$  и  $Md_v$  с момента их разработки постоянно уточняются с учетом как использования новых легирующих элементов, так и накопленной практики эксплуатации жаропрочных сплавов.

На основании имеющегося в АО «НПО «ЦНИИТМАШ» опыта разработки жаропрочных сплавов с различными химическими составами и структурными состояниями в качестве критериев при разработке нового деформируемого жаропрочного сплава были выбраны значения величин  $Md_v \leq 0,926$  и  $N_v \leq 2,35$  при превышении которых, характеристики прочности и пластичности существенно снижаются.

Для обеспечения минимального разброса служебных свойств, композиция нового жаропрочного сплава разрабатывалась узкими интервалами содержания легирующих элементов, но с обеспечением как технических возможностей выплавки шихтовой заготовки значительной массы, так и погрешностей методов определения химического состава. Оптимальный химический состав выбирался исходя из компромисса между сочетанием служебных характеристик и стоимости материала.

После ряда расчетных оптимизаций система легирования разработанного сплава представлена в Таблице 1.

Таблица 1

Химический состав нового сплава

C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Nb	B	Ni
0.07	12.5	7.5	6.5	0.5	4.0	4.0	1.0	0.1	bal.

Выбранные соотношения компонентов в сплаве исключают в процессе наработки выделение охрупчивающих фаз и эвтектических образований.



### **3 Технологичность**

Как известно, основным легирующим элементами никелевых коррозионностойких жаропрочных сплавов (далее – КЖС) для литья рабочих и сопловых лопаток обычно являются: хром, кобальт, молибден, вольфрам, алюминий, титан, ниобий, тантал, гафний, цирконий, редкоземельные металлы при содержании углерода около 0,08–0,20 мас.% и бора ~ 0,006-0,02 мас.% – такие КЖС называются традиционно легированными.

Никелевые КЖС при том же уровне основных легирующих элементов как и традиционные, но в которых содержание углерода ~ 0,005–0,02 мас.%, а бор ~ 0,09–0,20 мас.% – получили название как новый класс КЖС – ВС сплавы.

При затвердевании традиционно легированных КЖС, когда при кристаллизации литой заготовки питание жидким расплавом осуществляется по междендритным пространствам растущих осей дендритов 1-го порядка, выпадающие первичные карбиды (MeC) в междендритных пространствах препятствуют (как пробки) свободному протеканию жидкого расплава, т.к. имеют температуру образования, близкую к температуре ликвидуса сплава вызывая в конечном итоге дефицит питания и образование рассеянной газоусадочной пористости.

При кристаллизации изделий с ВС-сплавами образуется совсем незначительное количество карбидов, так как углерод (~0,015 мас.%) может быть в процессе плавки металла под заливку формы усвоен при раскислении расплава.

При этом температура образования (растворения) боридов, как правило, не превышает 1150–1170°C, и они не препятствуют свободному протеканию жидкого расплава по междендритным пространствам, обеспечивая тем самым, получение плотной структуры без рассеянной газоусадочной пористости. А бориды выпадают в последний момент при кристаллизации последних капель жидкости (эвтектики).

Более того, практическое отсутствие в ВС-сплавах углерода не приводит к образованию (как в традиционно легированных КЖС) и затем к распаду первичных MeC карбидов на охрупчивающие  $Me_{23}C_6$  карбиды, снижающие пластичность и являющиеся центрами зарождения охрупчивающей  $\sigma$ -фазы, так как они изоморфны с ней по отдельным плоскостям кристаллической решетки.

При литье изделий из нового ВС-сплава применяются традиционно принятые приемы при равноосном литье, но с некоторыми ограничениями скоростей охлаждения после заливки.

Такие условия охлаждения позволяют получить размер зерна в пределах 2–5 мм и размер  $\gamma'$ -фазы в интервале 0,20–0,35 мкм.

В последующем, выбранная для этого ВС-сплава термическая обработка дает подрастание  $\gamma'$ -фазы в пределах  $\leq 0,5$  мкм, что оптимально для достижения максимальной жаропрочности, а наличие  $\gamma'$ -фазы с размерами около 0,1 мкм – обеспечивает повышенные значения кратковременной прочности и пластичности. При этом следует отметить, что температура термической обработки не превышает 1150°C, что не приводит к оплавлению легкоплавкой боридной эвтектики.

Более того, так как ВС-сплавы не склонны к деформационному старению (из-за отсутствия охрупчивающих  $Me_{23}C_6$  карбидов), то высокий уровень пластичности сохраняется в них на ресурс.

Достижение плотной структуры при литье заготовок лопаток позволяет исключить из технологической цепочки производства лопаток дорогостоящую операцию горячего изостатического прессования в газостате с последующей термической обработкой, что удешевляет стоимость лопаток, продлевает их ресурс и надежность, что способствует уменьшению затрат и экономии металла.

#### 4 Сравнение основных служебных характеристик нового сплава с существующими аналогами

На Рисунке 1 представлены сравнительные показатели длительной прочности при температурах 850 и 900°C жаропрочных сплавов для сопловых лопаток высокоэффективных ГТУ. На Рисунке 2 представлены сравнительные характеристики коррозионной стойкости КЖС.

Новому разработанному ВС-сплаву присвоено условное обозначение БЦ-7.

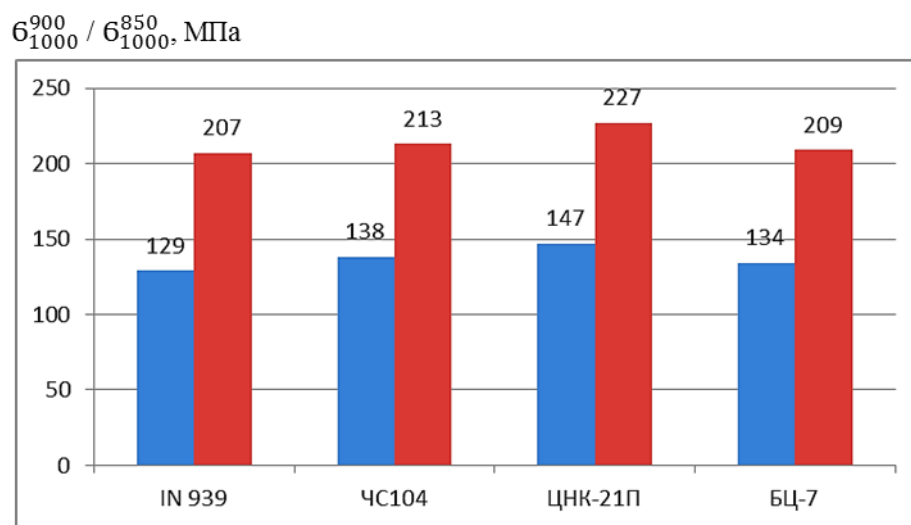


Рис. 1 – Длительная прочность жаропрочных сплавов для сопловых лопаток высокоэффективных ГТУ

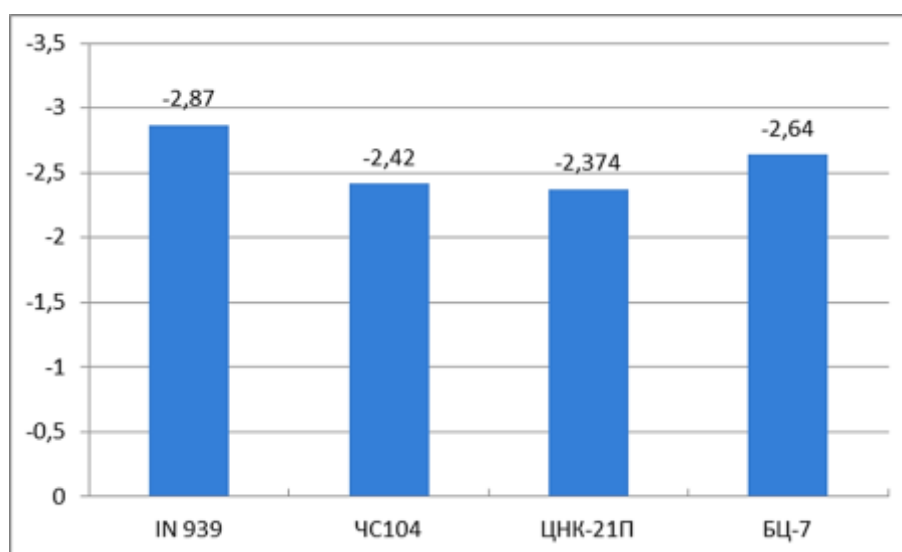


Рис. 2 – Сравнительная коррозионная стойкость жаропрочных сплавов для сопловых лопаток, lg коррозионных потерь

Сравнительные характеристики сплавов БЦ-7, ЦНК-21, ЧС104 и IN939 представлены в Таблице 2 [10, 11, 12].

Таблица 2

Служебные характеристики сплавов для изготовления сопловых лопаток ГТУ

Сплав	Длительная прочность на базе 10 <sup>4</sup> ч, МПа			Механические свойства						
	σ <sup>850</sup>	σ <sup>750</sup>	σ <sup>700</sup>	σ <sub>0,2</sub> /σ <sub>B</sub> , МПа			δ <sub>5</sub> , %			α, кДж/м <sup>2</sup> 10 <sup>-2</sup>
				20°С	700°С	850°С	20°С	700°С	850°С	
ЦНК-21	120	290	415	635/ 835	550/ 860	400/ 530	6,9	15,5	18,5	1,5
ЧС104	125	296	420	670/ 850	570/ 865	395/ 540	3,4	8,5	12,0	1,2
IN939	124	285	382	721/ 893	617/ 898	407/ 568	2,5	5,8	13,2	1,3
БЦ-7	100	276	380	740/ 916	707/ 968	471/ 618	5,2	6,9	11,0	1,3

Следует отметить, что новый разработанный сплав БЦ-7 по кратковременным механическим свойствам не уступает существующим аналогам, только лишь по пластическим характеристикам проигрывая сплаву ЦНК-21. По характеристикам жаропрочности БЦ-7 находится на уровне сплавов ЧС104 и IN939, но уступает около 10% по данному показателю сплаву ЦНК-21.

По коррозионной же стойкости новый сплав немного уступает IN939 по коррозионным потерям в среде (75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 25% NaCl) и превосходит по данному показателю сплавы ЧС104 и ЦНК-21.

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что новый разработанный сплав по комплексу служебных характеристик в целом не уступает существующим аналогам.

## 5 Выводы

5.1 Использование компьютерной программы позволило с применением методов регрессионного анализа прогнозировать необходимый уровень служебных характеристик и разработать никелевый жаропрочный коррозионностойкий сплав для изготовления крупногабаритных сопловых лопаток с повышенной технологичностью.

5.2 По предварительной оценке новый жаропрочный коррозионностойкий сплав не уступает по механическим свойствам и длительной прочности существующим сплавам-аналогам с сохранением необходимого уровня коррозионной стойкости и обеспечением высокой стабильности свойств в процессе эксплуатации.

5.3 Вследствие высокой технологичности применение нового разработанного ВС-сплава позволит добиться значительного экономического эффекта при изготовлении крупногабаритных сопловых лопаток газотурбинных установок.

### Литература

1. Durber G.L. Stress Rupture properties and structural stability of BC alloys, High temperature Alloys for Gas Turbines (Conference), Liege, 1978; pp.459-465.
2. Толораия В.Н., Зуев А.Г., Светлов И.Л. Влияние режимов направленной кристаллизации и термообработки на пористость в монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов, ВИАМ/1990-200579
3. Harada H., Superalloys (2000), p.729.
4. Matsugi K., Superalloy (2000), p. 1251.
5. Rougier L., Jacot A., Gandin C., Di Napoli P., They P., and Jaqu V. Numerical Simulation of Microstructure Formation during Solidification and Heat Treatments of Ni-Base Superalloys, Superalloys(2012), p.601.
6. Larson F.R. Trans. ASME. V 74 ;No. 5(1954); pp 765-775.

7. Harada H., Yamazaki M., Koizumi Y., Ssakuma N., Furuya N., Alloy Design for Nickel-Base Superalloys, High Temperature Alloys Gas Turbine, Proc. Of a Conf Liege, Belgium (1982)
8. Decker, R.F. Strengthening Mechanisms in Nickel-Base Superalloys // Steel Strengthening Symposium, Zurich(1969)
9. Morinaga M. New phacomp and its applications to alloy design, Superalloys (1984),pp. 523-531.
10. Марочник сталей и сплавов, под редакцией Ю.Г. Драгунова, А.С. Зубченко, 4 изд., Москва, Машиностроение, 2015.
11. Schirra J., Borg C., Hatala W. Mechanical Property and Microstructural Characterization of Vacuum Die Cast Superalloy Materials, Superalloys 2004, pp. 553-561.
12. Максюта И.И., Квасницкая Ю.Г., Симановский В.М., Аникин Ю.Ф. Повышение качества сложнопрофильных отливок из жаропрочного сплава ЧС104 путем рафинирования расплава методом комбинированной вакуумной плавки // Процессы литья. – 2007. – №4. – С. 3–8.

УДК: 669.018.44:669.245:620.178.322:621.762

**Исследование локальных структурно-фазовых неоднородностей в жаропрочных никелевых сплавах, полученных селективным лазерным сплавлением, методом фазовой цветокодировки**

Раевских А.Н.<sup>1</sup>; Чабина Е.Б.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Филонова Е.В.<sup>1</sup>

raevskih\_anton@me.com

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

**Аннотация:**

*В работе приведены результаты структурных исследований сплава ЖС32, изготовленного селективным лазерным сплавлением на монокристаллической подложке. С применением экспериментальной методики обработки изображения микроструктуры в комплексе с методом растровой электронной микроскопии с интегрированной системой регистрации и анализа картин дифракции обратноотраженных электронов изучены и пояснены некоторые общие закономерности распределения структурно-фазовых неоднородностей в сплаве ЖС32.*

*Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления: 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].*

**Ключевые слова:**

*ЖС32, селективное лазерное сплавление, ячеистая структура, фазовая цветокодировка, распределение структурно-фазовых неоднородностей, кристаллографическая ориентация, EBSD-анализ.*

## **Вводная часть**

Конструктивные элементы ответственного назначения, применяющиеся в энергетическом машиностроении и авиационной технике изготавливаются преимущественно из многокомпонентных жаропрочных сплавов на никелевой основе. В традиционной металлургии жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) с карбидно-интерметаллидным упрочнением, в том числе сплав ЖС32 с гетерофазным упрочнением и содержанием более 60% упрочняющей интерметаллидной фазы, получают преимущественно методами литья [1–4] с последующей высокотемпературной обработкой, для снижения структурной неоднородности и повышения структурно-фазовой стабильности [5–8].

При производстве изделий из ЖНС важную роль играет распределение локальных неоднородностей на различных масштабных уровнях, поскольку они являются неотъемлемой частью структуры в материале, полученном в реальных условиях, и могут влиять на надежность всего изделия.

Реализация развития перспективных технологий в области компьютерного моделирования структуры ЖНС и диагностики причин их брака основана на расчетах с использованием уравнений теоретических моделей, без учета на возможное реальное поведение материалов. В связи с чем возросла необходимость получения более полной информации о структурных характеристиках для уточнения критериев и поиска количественных параметров надежности ЖНС, в том числе изготовленных по аддитивным технологиям (АДТ), позволяющим обеспечить экономию ресурсозатрат при производстве деталей ответственного назначения [9–19].

На сегодняшний день стандартные методы оценки структуры материалов, как правило, фокусируются на морфологии фаз с ограничениями по кристаллографическим параметрам. Современные методы металлофизического анализа дают возможность изучить с высокой локальностью не только микроструктуру и элементный состав материала, но



и кристаллографические параметры и распределение микронапряжений. В работе [20, 21] приведены результаты исследования особенностей синтезированной структуры никелевых жаропрочных сплавов, иллюстрирующие наличие связи кристаллографической ориентации фрагментов и трещин с различной траекторией их распространения, что указывает на зависимость степени гетерогенности и, следовательно, свойств сплава от изменения взаимной ориентации фрагментов. В других работах проводят анализ структуры методами электронной микроскопии с использованием элементного картирования для наглядности распределения компонентов в материале [22–24]. Большинство методов реализованы при помощи цветокодировки для описания структуры, микронапряжений, разориентации и т.д. [25, 26]. Но на практике оказывается, что почти все методы имеют существенные ограничения: либо требуется химическое изолирование фазы из твердого раствора, либо требуется большое количество времени и трудозатрат на проведение анализа, к примеру EBSD-анализ, при этом статистика не существенна, либо порог чувствительности оборудования недостаточен для оценки дисперсных структур в материале и не позволяет наглядно визуализировать особенности распределения.

Цель работы заключалась в разработке экспериментальной компьютерной методики обработки изображения микроструктуры для оценки локальных структурно-фазовых неоднородностей жаропрочных никелевых сплавов, в том числе полученных СЛС.

### **Методика исследований**

Исследования проводили на образце из жаропрочного никелевого сплава ЖС32, изготовленном селективным лазерным сплавлением на монокристаллической подложке с КГО  $\langle 001 \rangle$ , прошедшем высокотемпературный гомогенизирующий отжиг при  $1280^{\circ}\text{C}$  и горячее изостатическое прессование, и подвергнутом испытанию на растяжение при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  в соответствии с ГОСТ 9651–84.

Селективное лазерное сплавление гранул сплава ЖС32 проводили в установке EOS M 290 (Германия), оснащенной Yb:YAG оптоволоконным лазером.

Баротермическая обработка проводилась для устранения несплошностей (микротрещин, пор и т.д.).

Для изучения локальных структурных неоднородностей в сплаве ЖС32 оценивали структуру вблизи границы «монокристаллическая подложка – синтезированный сплав» ЖС32 после температурно-силового воздействия.

Микроструктуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе Verios460XHR с приставками для микрорентгеноспектрального анализа (X-MaxN) и EBSD-анализа (HKL Nordlys System). Расшифровка собранных кристаллографических данных проводилась при помощи ПО Channel 5. Цветокодировка фаз осуществлялась при помощи ПО Scandium для обработки изображений, полученных методом РЭМ.

### **Экспериментальная часть**

На рисунке 1 представлена микроструктура в поперечном сечении сплава ЖС32, полученного методом литья (1а, б) и путем СЛС (1 в,г). Ранее в работе [26] уже исследовалась структура синтезированного сплава ЖС32:

В поперечном сечении наблюдаются следы прохождения лазерного луча по заданному направлению, которые на микрошлифе выглядят в форме треков: в центральной зоне объема трека формируется преимущественно блочная структура. Структура блоков более упорядочена и состоит из равноосных дисперсных ячеек кристаллизации. Вдоль контура треков формируются столбчатые ячейки кристаллизации, преимущественно радиально направленные и более крупные, чем в объеме трека. В межтрековой зоне формируются равноосные ячейки кристаллизации, более крупные, чем в центре треков и схожие по ширине столбчатым ячейкам кристаллизации вдоль контура треков.

В продольном сечении треки имеют вид крупных спорадических валообразных микрообъемов расплава, состоящих из фрагментов, которые формируются из отдельных однонаправленных ячеек кристаллизации. По границам ячеек и фрагментов наблюдаются высокодисперсные разноразмерные вторичные фазы и их агломераты, причем более крупные фазы расположены преимущественно по границам фрагментов.

Согласно результатам исследования, закономерность пространственной организации размерности ячеистой структуры и фаз относительно трека в сплаве после СЛС и распределение частиц  $\gamma'$ -фазы разного размера и карбидов относительно дендрита в литом сплаве, является подобной и характерна для сплава ЖС32.

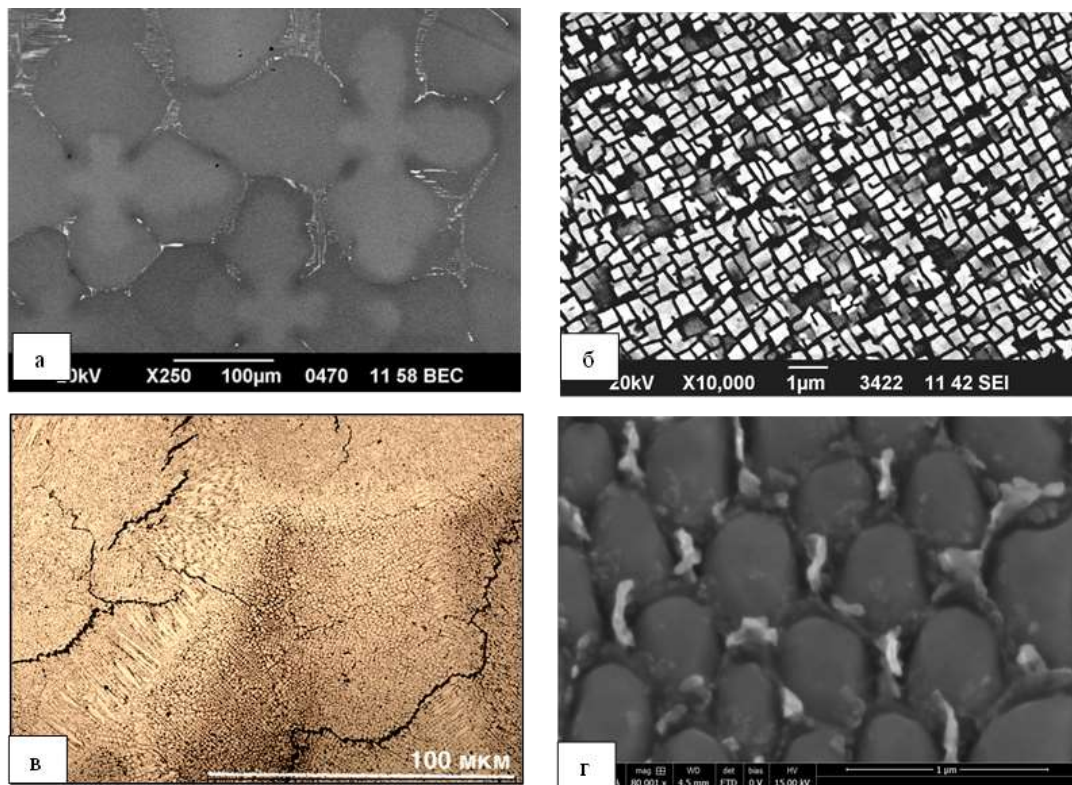


Рис. 1 – Структура сплава ЖС32 полученного: а, б) методом литья; в, г) методом СЛС

Однако, неоднородность условий протекания процессов кристаллизации, свойственная для технологии СЛС, выявляется на более низком размерном уровне. Рисунок 2 иллюстрирует характерные для синтезированных ЖНС особенности распределения частиц по границам различных поверхностей разделов.

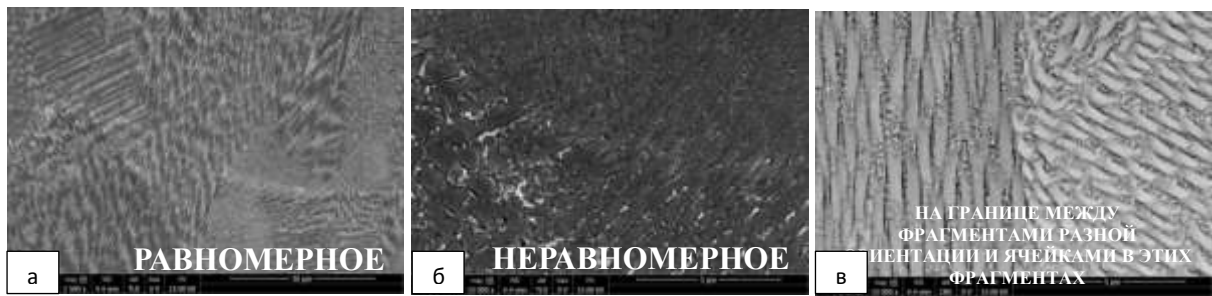


Рис. 2 – Особенности распределения частиц различных поверхностей разделов в синтезированной структуре сплава ЖС32

В результате релаксационных процессов, которые также характерны для СЛС, с течением некоторого временного промежутка, в зависимости от режимов сплавления, в объеме синтезированного сплава ЖС32 могут образовываться микротрещины. Выделение частиц по границам фрагментов с последующим образованием зоны зарождения микротрещин является одной из возможных причин. Согласно элементному анализу частиц вдоль края трещины, установлено, что это частицы на основе вольфрама (W), ниобия (Nb) и тантала (Ta) (рис.3 а, в, г). После баротермической обработки могут наблюдаться единичные микротрещины по краям которых расположены коагулированные карбиды (рис. 3б).

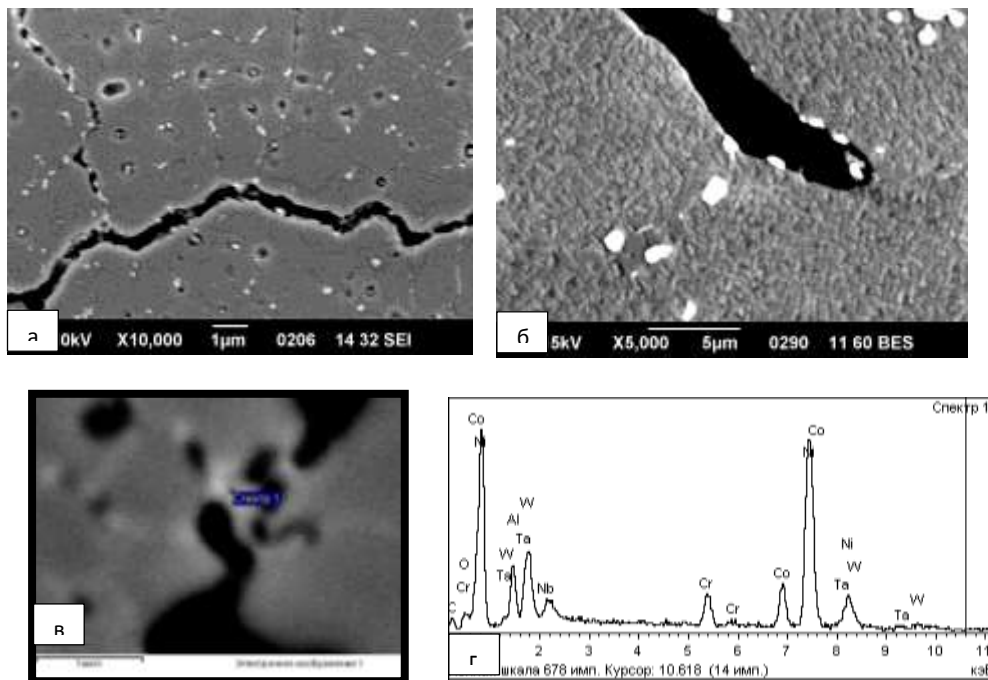


Рис. 3 – Микротрещина в синтезированном (а) и после баротермической обработки (б) сплаве ЖС32; в) частица вдоль края трещины; г) спектр характеристического рентгеновского излучения частицы вдоль края трещины

Исследование структуры в продольном сечении вдоль границы «монокристаллическая подложка – синтезированный сплав» ЖС32 показало, что закономерность размерной организации ячеек кристаллизации в зонах наплавления осей дендритов и междендритных участков схожи с размерной организацией частиц  $\gamma'$ -фазы в монокристаллической подложке (рис. 4). Однако оценить наследственность дендритного строения в объеме синтезированного материала затруднительно.

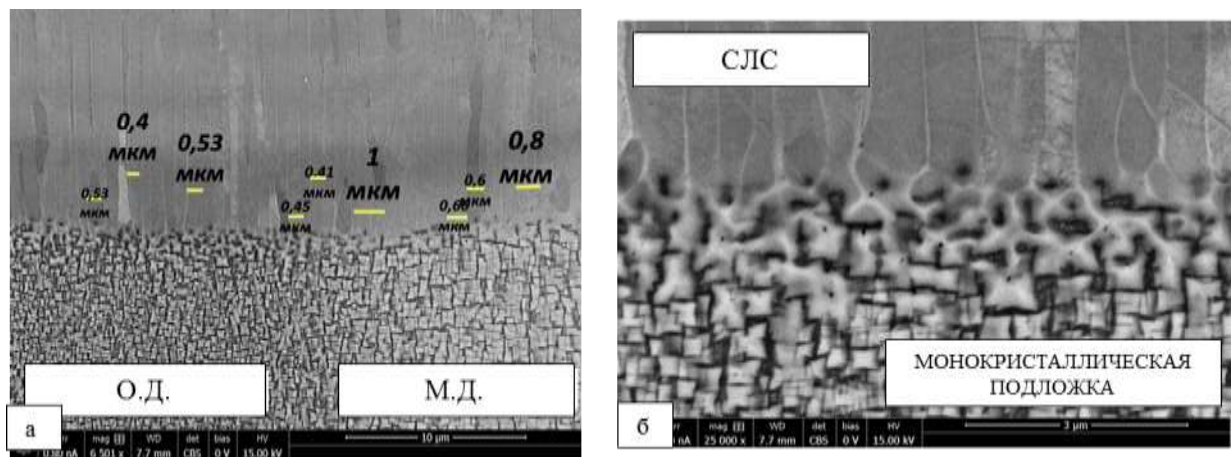


Рис. 4 – Микроструктура образца в продольном сечении, иллюстрирующая границу «монокристаллическая подложка – синтезированный сплав» ЖС32: переход от литой структуры к синтезированной

Дальнейшие исследования структуры синтезированного материала сплава ЖС32 после термического воздействия также не вносят ясности и не позволяют охарактеризовать стандартными методами размерную и пространственную неоднородность организации карбидов и частиц  $\gamma'$ -фазы.

В связи с чем, в результате проведенной работы, была применена экспериментальная методика фазовой цветокодировки отображения различных областей серого значения на изображении, полученном на растровом электронном микроскопе в режиме обратноотраженных электронов: синий цвет был присвоен карбидным фазам, красный цвет – более крупными частицами  $\gamma'$ -фазы, желтый -  $\gamma$  твердому раствору и зеленый - более мелким частицами  $\gamma'$ -фазы, остальное оттенки серого.

Локальность метода зависит от параметров обработки, условий съемки и разрешающей способности микроскопа. При определенных условиях

может достигать до 1 нм. На рисунке 5б показана микроструктура выделенной области на рисунке 5а, после глубокого химического травления на субграницы при большем увеличении.

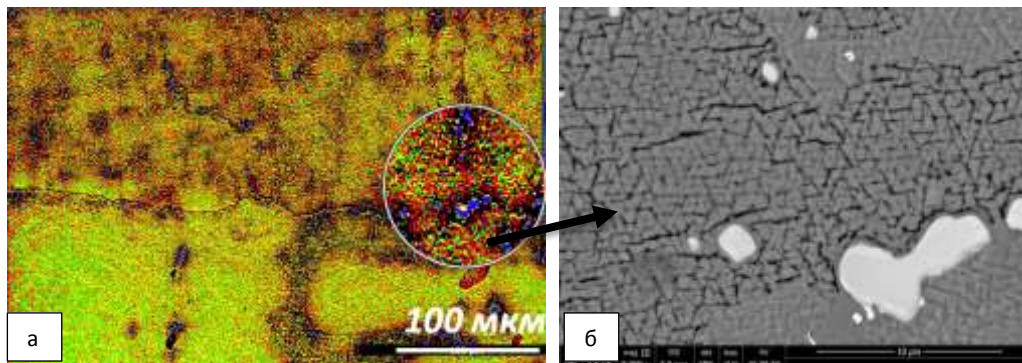


Рис. 5 – Результаты анализа фазовой цветокодировки и метода РЭМ после глубокого химического травления субграниц

Рисунок 6 иллюстрирует результаты анализа фазовой цветокодировкой. Метод позволил визуализировать внутризеренное дендритное строение поликристаллического сплава ЖС32 (рис. 6 б, в) и соответственно направление ветвей дендритов, которое подтверждается результатами EBSD-анализа (рис. 6 а), а также морфологией частиц  $\gamma'$ -фазы [26].

Таким образом, более крупные глобулярные карбиды распределяются в междендритном пространстве, однако дисперсные карбиды могут присутствовать в осях дендритов; частицы  $\gamma'$ -фазы в области дисперсных карбидов в оси 1-ого порядка мельче, чем в междендритном пространстве, при этом согласно элементному анализу количество рения (Re) в оси дендрита 1-ого порядка больше (коэффициент ликвации Re составляет 1,6 и близок к коэффициенту ликвации Re в сплаве ЖС32 в литом состоянии) (рис. 6, см. таблицу 1).

В результате применения экспериментальной методики показано распределение карбидов и размерной неоднородности частиц  $\gamma'$ -фазы в объеме одного зерна, что дает возможность охарактеризовать синтезированную структуру сплава ЖС32.

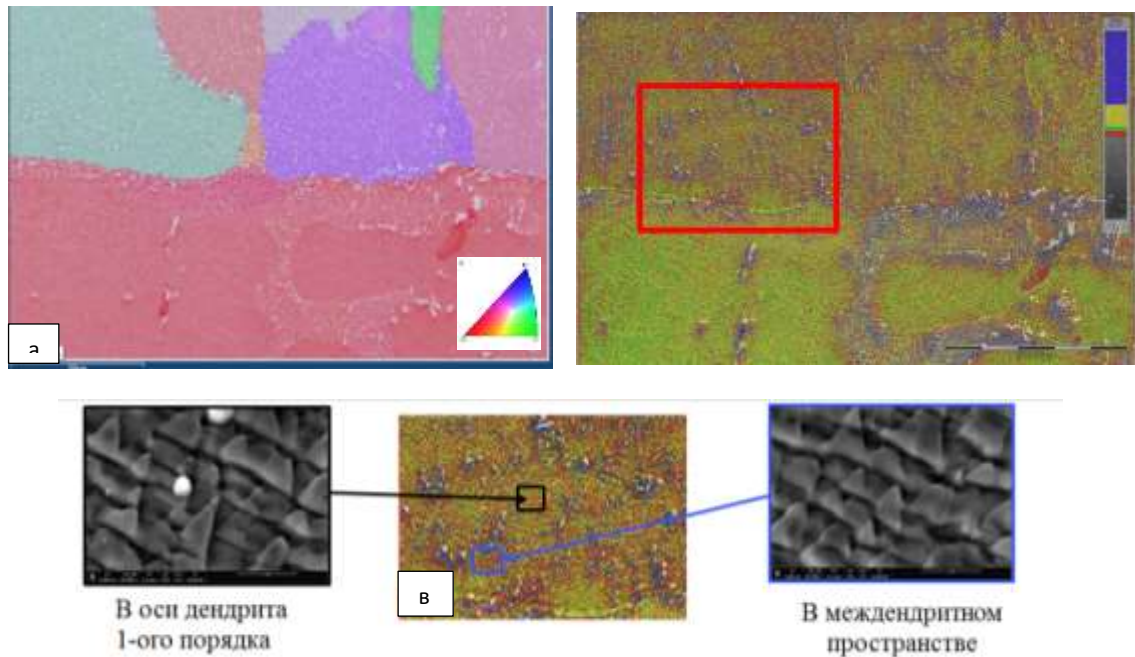


Таблица 1

Элементы	Al	Cr	Co	Ni	Nb	Ta	W	Re
Междендритное пространство	4,9	3	7,8	68,7	1,7	4,7	6,7	2,5
Ось дендрита 1-ого порядка	4,8	1,3	8,2	71,2	0,9	3,1	6,7	3,9

Рис. 6 – Карта кристаллографической ориентации (а) и результаты фазовой цветокодировки (б) вблизи границы «монокристаллическая подложка – синтезированный сплав» ЖС32; в) элементный анализ в оси дендрита 1-ого порядка и междендритной области

Подобное распределением карбидообразующих элементов в оси и междендритном пространстве, а также распределение размерной неоднородности частиц  $\gamma'$ - фазы характерно для литого состояния сплава ЖС32. На рисунке 7 видно, что фазовая цветокодировка позволяет с высокой локальностью на большом по площади участке выявить локализацию и регулярность зон с разной степенью концентрационной неоднородности, что обусловлено изменением регулярности, размера и расположения карбидных выделений (рис. 7 а,б) и распределением разноразмерных частиц  $\gamma'$ - фазы (рис. 7 в, г). Также экспериментальная методика позволила выявить закономерную пространственную организацию субкубов размером  $\sim 20$  мкм. Для подтверждения наличия данных субкубов в структуре исследуемого образца был применен метод глубокого химического травления субграниц. Метод РЭМ, после такого травления подтвердил наличие субкубов размером  $\sim 20$  мкм в структуре (рис. 7д).

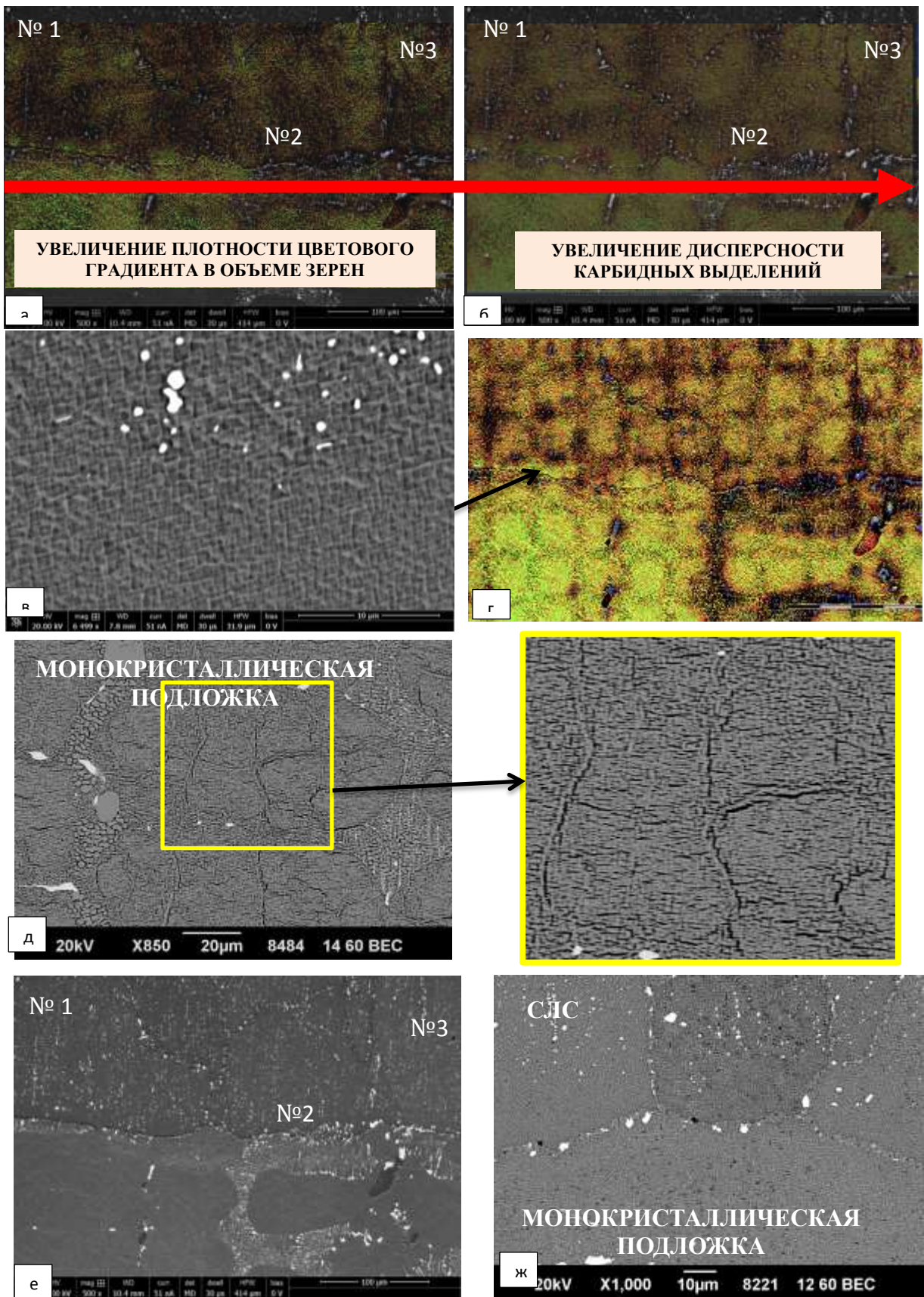


Рис. 7 – Концентрационные неоднородности, выявленные фазовой цветокодировкой (а-г). д) субкубы, выявленные методом глубокого химического травления субграниц, е) область анализа, ж) стандартный метод химического травления на  $\gamma'$ - фазу



Стоит отметить, что ни один из существующих методов не позволяет выявить подобные структурно-фазовые неоднородности на больших участках и с высокой локальностью (рис.7 е, ж).

Сравнение результатов EBSD-анализа (рис. 8 а,в) и фазовой цветокодировки (рис. 7б, 8б) позволяет связать концентрационную неоднородность и КГО зерен в различных зонах: при переходе от зерна №1 к зернам №2 и №3 увеличивается концентрационная однородность и уменьшается размер карбидов. При этом в зерне №3 с КГО близкой к КГО монокристаллической подложки концентрационная однородность выше, чем в зернах №1 и №2. Вероятно, такая закономерность может быть условным индикатором различия параметров кристаллических решеток в различных микрообъема сплава. Результаты работы [26] (Рисунок 8в) позволяют связать ламеллярную структуру, обусловленную напряженно-деформированным состоянием, с результатами фазовой цветокодировки, т.е. с концентрационной неоднородностью и расположением ее по отношению к субкубу размером ~20 мкм, выявленном с регулярной периодичностью и, границы которого характеризуются сращиванием частиц  $\gamma'$ - фазы.

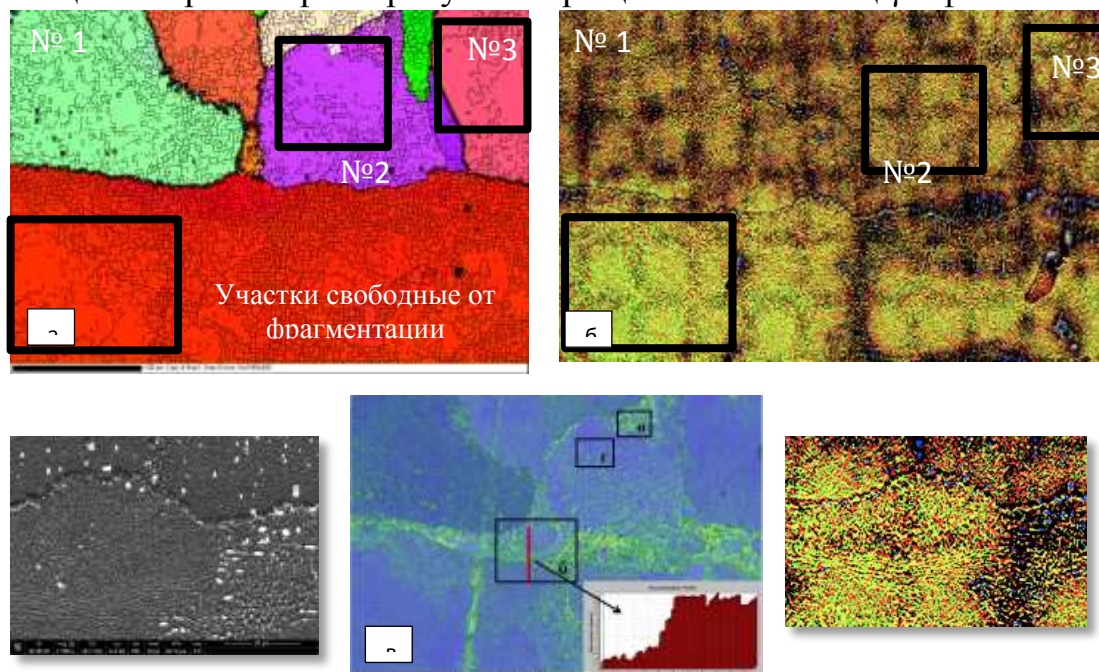


Рис. 8 – Результаты EBSD-анализа (а,в) и фазовой цветокодировки (б)

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №15-19-00164).*

## Выводы

1. Экспериментальная методика фазовой цветокодировки является прямым и эффективным методом анализа структуры. Позволяет сократить время получения информации об особенностях структурно-фазового состояния ЖНС;
2. При анализе многофазных сплавов метод позволяет изучать распределения структурно-фазовых неоднородностей за счет градиента цветовой плотности с высокой локальностью на больших по площади участках: в оси дендритов 1-ого порядка и междендритных областях;
3. Методом фазовой цветокодировки выявлена и показана регулярная периодичность локальных структурных неоднородностей в микрообъемах жаропрочных сплавах на никелевой основе;
4. Достоверность результатов полученных при помощи фазовой цветокодировки подтверждается сходимостью результатов различных методов оценки структуры (микрорентгеноспектральным анализом, методом растровой электронной микроскопии после глубокого химического травления субграниц, и EBSD-анализом).

## Литература

1. Каблов Е.Н., Тенденции и ориентиры инновационного развития России //Сб. научн.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
2. Бондаренко Ю.А., Базылева О.А., Ечин А.Б., Сурова В.А., Нарский А.Р. Высокоградиентная направленная кристаллизация деталей из сплава ВКНА-1В //Литейное производство. 2012. №6. С. 12–16.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Базылева О.А. Материалы для высоконагруженных деталей газотурбинных двигателей //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2011. Сер. «Машиностроение». №SP2. С. 13–19.
4. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М., Демонис И.М. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии

производства деталей ГТД //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №3. Ст.01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 02.02.2018).

5. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Назаркин Р.М., Пахомкин С.И., Колодочкина В.Г., Фесенко Т.В., Джиева Е.С. Сегрегация легирующих элементов в направленно закристаллизованных жаропрочных никелевых сплавах, содержащих рений и рутений //Вопросы материаловедения. 2015. №1 (81). С. 27–37.

6. 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: электрон. Науч.-технич. Журн. 2017. №2. Ст. 02. Url: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 11.12.2017). Doi: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-2-2.

7. Петрушин Н.В., Монастырская Е.В. Применение направленной кристаллизации к решению проблем разработки и оптимизации жаропрочных материалов // Материаловедение. 1998. №5. С. 2–10.

8. Поварова К.Б., Дроздов А.А., Бондаренко Ю.А., Базылева О.А. и др. Влияние направленной кристаллизации на структуру и свойства монокристаллов сплава на основе Ni3Al, легированного W, Mo, Cr и P3Э // Металлы. 2014. №4. С. 35–40.

9. Григорьев С.Н. Проблемы и перспективы развития отечественного машиностроительного производства // Справочник: инженерный журнал с приложением. 2011. № 12. С. 3–7.

10. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий //Металлы Евразии. 2017. №1. С. 2–6.

11. Смуров И.Ю., Мовчан И.А., Ядройцев И.А., Окунькова А.А., Цветкова Е.В., Черкасова Н.Ю. Аддитивное производство с помощью лазера // Вестник МГТУ «Станкин». 2011. Т. 2. №4. С. 144–146.

12. Чабина Е.Б., Алексеев А.А., Филонова Е.В., Лукина Е.А. Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материалов // Сб. докл. Всерос. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат–2013». М., 2013. С. 32–37.

13. Strano G., Hao L., Everson R.M., Evans K.E. Surface roughness analysis, modelling and prediction in selective laser melting // Journal of Materials Processing Technology. 2013. Vol. 213. No. 4. P. 589–597.

14. Carter L.N., Martin C., Withers P.J., Attallah M.M. The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behavior in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 615. P. 338–347.

15. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Раевских А.Н. Влияние технологических параметров процесса селективного лазерного сплавления на формирование структуры жаропрочного никелевого сплава // Материалы II Междунар. конф. «Аддитивные технологии: настоящее и будущее» (Москва, 16 мар. 2016 г.). М.: ВИАМ, 2016. Статья № 4. 1 электрон. опт. диск (CD-R).

16. О.Г. Оспенникова, Н.В. Петрушин, И.А. Тренингов, О.Б. Тимофеева Фазовые и структурные превращения в жаропрочном интерметаллидном сплаве на основе никеля // Вопросы материаловедения. 2015. №3 (83). С. 69-79.

17. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г. Влияние термической обработки на структуру и жаропрочность ренийсодержащего интерметаллидного сплава на основе никеля //Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 21-26. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-21-26.

18. Петрушин Н.В., Монастырская Е.В. Применение направленной кристаллизации к решению проблем разработки и оптимизации жаропрочных материалов //Материаловедение. 1998. №5. С. 2–10.

19. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Раевских А.Н., Тренингов И.А. Высокоградиентная направленная кристаллизация интерметаллидного сплава на основе  $Ni_3Al$  системы Ni-Al-Ta, упрочненного TaC //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №3 (51) URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.02.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-1-1.

20. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Раевских А.Н. Влияние технологических параметров процесса селективного лазерного сплавления на формирование структуры жаропрочного никелевого сплава // Материалы II Междунар. конф. «Аддитивные технологии: настоящее и будущее» (Москва, 16 мар. 2016 г.). М.: ВИАМ, 2016. Статья № 4. 1 электрон. опт. диск (CD-R).

21. Раевских А.Н., Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Белова Н.А. Возможности метода дифракции обратно-отражённых электронов (ДОЭ/EBSD) для исследования особенностей структуры никелевых жаропрочных сплавов, полученных селективным лазерным сплавлением // Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал 2017. №12 (60). С. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.02.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-12-12.

22. Ahmad Mostafa, Ignacio Picazo Rubio, Vladimir Brailovski, Mohammad Jahazi, Mamoun Medraj Structure, Texture and Phases in 3D Printed IN718 Alloy Subjected to Homogenization and HIP Treatments Metals 2017 (7), 196. doi:10.3390/met7060196, P.1–23.

23. Заводов А.В., Петрушин Н.В., Зайцев Д.В. Микроструктура и фазовый состав жаропрочного сплава ЖС32 после селективного лазерного сплавления, вакуумной термической обработки и горячего изостатического прессования // Письма о материалах. 2017. №7 (2), С. 111–116. DOI: 10.22226/2410-3535-2017-2-111-116.

24. Alireza B. Parsa, Philip Wollgramm, Hinrich Buck, Christoph Somsen, Aleksander Kostka al. Eggeler Advanced Scale Bridging Microstructure Analysis

of Single Crystal Ni-Base Superalloys/ *Advanced engineering materials* 2014, DOI: 10.1002/adem.201400136. P. 1-15.

25. J. Nellessen, D. Raabe Effects of strain amplitude, cycle number and orientation on low cycle fatigue microstructures in austenitic stainless steel studied by electron channelling contrast imaging/ *Acta Materialia* 87 (2015). P. 86–99

26. А.Н. Раевских, Е.Б. Чабина, Н.В. Петрушин, Е.В. Филонова 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 №1 (73) 2019* doi: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-3-12. С 3-12

УДК 629.7.023.224

## **Высокотемпературные стеклокерамические реакционноотверждаемые покрытия для жаропрочных никелевых сплавов**

Денисова В.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

vdenisova@outlook.com

### ***Аннотация:***

*Создание стеклокерамических и реакционноотверждаемых покрытий является перспективным направлением развития в области жаростойких стеклоэмалевых покрытий для защиты жаропрочных никелевых сплавов и коррозионностойких сталей. Особенностью реакционноотверждаемых покрытий является возможность их формирования при температурах, близких к рабочим. В докладе представлены результаты исследования структуры реакционноотверждаемых покрытий на сплаве ВЖ171, особенности формирования покрытий, особенности процесса высокотемпературного обжига и эксплуатации.*

### ***Ключевые слова:***

*стекло, тетраборид кремния, структура, никелевые сплавы, реакционное отверждение.*

## Введение

Разработка защитных и функциональных покрытий является одной из наиболее актуальных задач современного материаловедения, в особой степени для нужд авиационного двигателестроения [1–2].

В отечественных двигателях широко используются жаростойкие эмали на основе тугоплавких стекол с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  (50–60% масс.). Выбор жаростойких эмалей в качестве защиты от высокотемпературной газовой коррозии обусловлен такими преимуществами, как сплошность, отсутствие диффузии кислорода к сплаву, высокая адгезия покрытий к защищаемым материалам, экологичность и безопасность. Для нанесения таких покрытий используется относительно простая шликерно-обжиговая технология, которая может быть применена для крупногабаритных деталей сложной формы [3].

Зарубежные и отечественные ученые в настоящее время разрабатывают различные составы и технологии нанесения высокотемпературных покрытий. Во многих странах активно ведутся исследования методов создания термобарьерных материалов, в частности, на основе систем Ni-Cr-Al-Y, Ni-Cr-Al, соединений TiN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако наиболее перспективным направлением разработки жаростойких покрытий в условиях отечественной промышленности остаются стеклоэмалевые покрытия для защиты широкого спектра материалов различной природы. Развитие традиционных стеклоэмалевых жаростойких покрытий непосредственно связано с созданием нового класса защитных материалов, формируемых при температурах, близких к рабочим, и работоспособным при температурах 1200–1250°C. Такие материалы были названы реакционноотверждаемыми покрытиями. Информация о реакционноотверждаемых стекломатериалах и покрытиях на их основе впервые опубликована в работе Goldstein Н.В и соавторов [3], где рассмотрены составы стекол и технология получения покрытий на их основе для многоразовой плиточной теплозащиты



американского космического челнока. Согласно этой работе, реакционноотверждаемые стекла получали с помощью термической обработки смеси пористого высококремнеземного стекла и борного ангидрида. Для того чтобы получить покрытие на теплозащитных плитках из указанного стекла к нему добавляли тетраборид кремния. В качестве добавок рассматривались также гексаборид кремния, бор, силициды бора и их смеси.

В настоящее время в научно-технической литературе практически отсутствуют сведения о результатах исследований высокотемпературных реакционноотверждаемых покрытий. Не изучены причины снижения температуры формирования при повышении температуростойчивости таких материалов. Большинство зарубежных разработок в области реакционноотверждаемых покрытий предназначено для многоразовой теплозащиты орбитальных космических кораблей [4–5]. Для надежной защиты сплавов требуется не только выбор оптимального состава покрытий, но и отработка технологии их нанесения. В мировой практике используют сложные вакуумные методы нанесения - физического осаждения из газовой фазы (physical vapour deposition, PVD) и химического осаждения из газовой фазы (chemical vapour deposition, CVD). Данные методы, помимо своих преимуществ (возможность получения высокотемпературных, относительно тонких, прочных покрытий для защиты широкой номенклатуры сплавов), в сравнении с жаростойкими эмалями имеют и ряд недостатков, так как их применение существенно ограничивается в связи с высокой стоимостью оборудования и значительным энергопотреблением [6–8]. Дорогостоящие вакуумные методы нанесения покрытий в условиях отечественной промышленности должны быть заменены на более дешевые методы, способные одновременно обеспечивать снижение оптических и электрических потерь, отсутствие дефектов, как внутри, так и на границах слоев, а также стабильность и надежность производственного процесса. Кроме того, PVD характеризуется высоким уровнем повреждений в

приграничной части контактирующих слоев. Частицы с высокой энергией бомбардируют поверхность, накапливая напряжения и дефекты, что приводит к увеличению скорости рекомбинации носителей, и, соответственно, уменьшению эффективности фотоэлектрического преобразования. CVD в свою очередь имеет очень низкую пропускную способность, что вынуждает производителя иметь десятки CVD камер, расходующих огромное количество электроэнергии. Развивающиеся в настоящее время в отечественной и зарубежной промышленности методы ионно-плазменного и газопламенного напыления пригодны для получения толстых пористых пленок, что недопустимо для решения проблем по созданию покрытий для защиты материалов от окисления при эксплуатации, так как такие покрытия не исключают диффузию кислорода из атмосферы.

Таким образом, разработка жаростойких покрытий на основе тугоплавких стекол и тетраборида кремния является актуальным направлением, так как позволит получать покрытия, обладающие преимуществами жаростойких эмалей и реакционноотверждаемых материалов с пониженными температурами обжига.

### **Материалы и методы исследования**

В работе исследованы особенности структуры реакционноотверждаемых покрытий на основе тугоплавких стекол и тетраборида кремния. Основой покрытия служит смесь тугоплавкого многокомпонентного стекла (матричного) в барийалюмосиликатной системе и стекла стехиометрического состава  $BaO-Al_2O_3-2SiO_2$  (модифицирующего). Тетраборид кремния вводили в исследуемые составы в количестве 0-5% масс. В качестве подложки применяли современный жаропрочный никелевый сплав ВЖ171 [9]. Маркировку образцов производили в соответствии с массовой долей исходного компонента в исследуемом составе, где первое число – массовый процент матричной фритты, второе

число – массовый процент модифицирующей фритты, третье число – массовый процент тетраборида кремния.

Одним из наиболее эффективных методов исследования является сканирующая электронная микроскопия. Для исследования микроструктуры выбран режим отраженных электронов (BSE - Back-Scattered Electron), который считается наиболее информативным, Данный метод позволяет идентифицировать структурные элементы покрытий, так как контраст изображений выбранного метода зависит и от рельефа образца, и от электронной плотности.

Исходные компоненты и полученные покрытия исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора TESCAN VEGA 3 XMU. Рентгеноспектральный микроанализ проводили на энергодисперсионном детекторе X-MAX 50 STANDARD. Количественная обработка полученных структур проводилась с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScore Color.

Порошкообразные образцы исходных компонентов исследуемых покрытий помещали на поверхность токопроводящей ленты на основе углерода, приклеенной к держателю для образцов. Образцы сплава ВЖ171 с исследуемыми покрытиями крепили к держателю углеродной лентой с последующим ионно-плазменным травлением в установке JFC-1100 (JEOL) продолжительностью 5 минут. С целью уменьшения скопления заряда на поверхность образцов для микроструктурных исследований наносили слой золота толщиной 20 нм в вакуумной установке Q150R ES (Quorum Technologies), для рентгеноспектрального анализа наносили слой углерода толщиной 25 нм.

### **Результаты и их обсуждение**

Температуру формирования силикатных эмалей, в том числе реакционноотверждаемых покрытий, в наибольшей степени определяет химический состав покрытия, однако контролируемым параметром в том

числе является гранулометрический состав шликера наносимого покрытия, так как слишком быстрое оплавление мелких частиц или медленное оплавление крупных частиц шликера приведет к образованию недопустимых дефектов защитного слоя покрытия. По этой причине с целью исключения последующих дефектов изучен гранулометрический состав исходных компонентов и шликеров исследуемых покрытий

Для облегчения дальнейшей идентификации фаз в покрытиях исследованы свойства исходных компонентов покрытий. Отбор проб производили согласно действующим техническим условиям на применяемые материалы. Результаты исследований представлены в таблице 1.

В составе матричной фритты выявлены Si, Al, O, Ba, Ca, Ti, Mg, оксиды и карбонаты которых применялись в качестве шихтовых материалов. Отмечено, что в этой фритте можно выделить крупную и мелкую фракцию частиц ( $S_{cp} = 150 \text{ мкм}^2$  и  $S_{cp} = 0.94 \text{ мкм}^2$  соответственно). При проведении высокотемпературного обжига оплавление и смачивание расплавом покрытия сначала будет определять оплавление мелких частиц и образование жидкой фазы, а затем оплавление крупных частиц.

Порошок тетраборида кремния характеризуется достаточной степенью монодисперсности и химической чистоты: обнаружено 84,4% ат., кремния 8% ат. и незначительное количество кислорода и титана.

С помощью элементного анализа частиц модифицирующей фритты выявлено наличие кислорода, алюминия, кремния (более интенсивные пики) и бария (менее интенсивные пики).

Для исследования процессов структурообразования в покрытиях готовили образцы размером 10 мм × 10 мм × 1,25 мм по отработанной шликерно-обжиговой технологии, при этом обжиг проводили в течение 1 минуты, 1,5 минут, 2 минут и 3 минут для выявления особенностей структуры на каждой из стадий обжига.

После 1 минуты обжига отмечено отсутствие сцепления между покрытием и защищаемым материалом, однако слой покрытия уже достаточно спечен, в связи с чем скалывается единым слоем с поверхности сплава. После 1,5 минут обжига покрытие уже достаточно сцеплено с металлом, отсутствует скалывание после выгрузки из печи обжига, остывании и последующем травлении.

Выбранные составы отличаются наиболее характерными структурными особенностями, которыми обладают исследованные составы (всего 20 композиций).

После 3 минут обжига исследованные покрытия приобретают стеклянную огнеполированную поверхность без видимых дефектов. С помощью анализа изображений установлено несколько стадий формирования поверхности покрытия: во время начальной стадии (1,5 минуты) происходит образование макроструктуры в виде ориентированных волн (на основании анализа изображений составов 99-0-1, 98-0-2, 97-0-3), при последующей обработке происходит сглаживание поверхности за счет растекания расплава покрытия по субстрату (наиболее явно процесс формирования отражен на изображениях с увеличением  $\times 100$ ).

На изображениях составов с 1 и 2% масс. тетраборида кремния наблюдаются структуры в виде цепочечных агломератов, что является характерным для серийных жаростойких эмалей без добавок тетраборида кремния. Проведение элементного микроанализа показало, что в цепочечных структурах содержатся соединения кремния, кристаллизующиеся в процессе обжига из покрытия. Кристаллические образования правильной формы особенно заметны на микрофотографии образца 89-10-1 после 2 минут выдержки при увеличении  $\times 10000$ . Кристаллические соединения в жаростойких барийалюмосиликатных эмалях являются силикатами или алюмосиликатами бария [10–12].

На микрофотографиях других составов присутствуют неоднородности неправильной формы, содержание которых зависит от химического состава и не зависит от времени обжига. Размер темных включений составляет от 0,8 до 25 мкм. Полученная зависимость и результаты элементного анализа и свидетельствуют о том, что темные участки являются неокисленными частицами тетраборида кремния. На изображениях микроструктур, как, к примеру, образца 87-10-3, присутствуют светлые участки, идентифицируемые как фазы модифицирующего стекла  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ . Матричное и модифицирующее стекла обладают близким составом и химическим сродством, однако в процессе обжига не происходит полного их смешивания. Неполное смешивание барийалюмосиликатных стеклофаз закономерно и ярко проявляется в составах с 10% масс. и 15% масс. модифицирующего стекла  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  [13–15].

Присутствие крупных частиц тетраборида кремния позволяет полагать, что их окисление лимитировано размягчением матричной стеклофазы. Окисление тетраборида кремния происходит в течение некоторого периода эксплуатации покрытий, в связи с чем в покрытиях можно выделить несколько фаз: матричное стекло, модифицирующее стекло, тетраборид кремния и боросиликатное легкоплавкое стекло, продукт окисления тетраборида кремния. Покрытие является композиционным, в нем присутствует несколько типов связей, преимущественно Si-O, B-O, а также ковалентной связи Si-B.

Для описания вязкоупругих свойств стекол применяются элементы Фойгта-Кельвина или несколько элементов Максвелла, однако для описания исследованных реакционноотверждаемых покрытий актуальным является применение комплексных моделей вязкоупругости и проведения исследований методом просвечивающей микроскопии.

При термообработке происходит частичное окисление сплава с образованием рыхлого подокалинного слоя, обедненного легирующими

элементами, а также зон внутреннего окисления. Для образца с покрытием, прошедшего аналогичную термообработку, характерно равномерное распределение упрочняющей фазы нитридов по всему объему защищаемого материала, что свидетельствует об исключении диффузии кислорода и окисления сплава за счет применения покрытия. Между покрытием и сплавом присутствует промежуточный слой толщиной около 2-3 мкм, состоящий из продуктов реакций компонентов покрытия, окарины и компонентов сплава. Наличие промежуточного слоя способствует увеличению адгезии покрытия к сплаву и улучшению эксплуатационных свойств покрытия.

### **Выводы**

В работе исследованы жаростойкие реакционноотверждаемые покрытия, особенностью которых является пониженная температура формирования.

Во время проведения обжига можно выделить несколько стадий:

– формирование макроструктуры, состоящей из жидкой фазы боросиликатного стекла, образуемого в процессе окисления тетраборида кремния, затем перехода матричного стекла в вязко-текучее состояние;

– формирование микроструктуры, содержащей фазы матричного стекла, частицы модифицирующего стекла и тетраборида кремния с видимыми при значительных увеличениях границами раздела. Получаемые покрытия являются композиционными, и для их изучения дополнительно необходимо применение методов спектроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения.

Получены полидисперсные шликеры реакционноотверждаемых покрытий, позволяющие получить плотные бездефектные защитные покрытия на образцах жаропрочного никелевого сплава ВЖ171;

– выявлено, что введение добавки тетраборида кремния в количестве от 1 до 5% масс. позволяет снизить температуру формирования покрытий на 30–50°C;

– применение реакционноотверждаемых покрытий позволяет обеспечить эффективную защиту жаропрочного никелевого сплава ВЖ171 при температуре 1200°C.

Исследования высокотемпературной вязкости реакционноотверждаемых покрытий, а также микроструктурные исследования покрытия после обжига и высокотемпературной термообработки позволит более полно изучить физико-химические процессы, способствующие снижению температуры формирования реакционноотверждаемых покрытий с последующим повышением их температуростойчивости.

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д.т.н. Солнцеву С.С., а также за помощь в обработке результатов коллегам по научному коллективу к.х.н. Г.А. Малининой, Е.В. Куршеву, С.Л. Лонскому.

### Литература

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., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Современные полифункциональные высокотемпературные покрытия для никелевых сплавов, уплотнительных металлических материалов и бериллиевых сплавов //Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 1. Ст. 5. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения 03.02.2019).

3. Howard E. Goldstein, Leiser D.B. and Katvala V. Reaction cured borosilicate glass coating for low density fibrous silica insulation. Borate Glasses:



Materials science research. Volume 12. Plenum press, New York and London, 1978. P.623–634

4. Гращенко Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.

5. Meng Wang, Xiaolei Li, Dong Su, Huiming Ji, Huijie Tang, Zhihao Zhao, Jian He. Effect of glass phase content on structure and properties of gradient  $\text{MoSi}_2\text{-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  coating for porous fibrous insulations // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 657. P. 684–690.

6. Minghui Chen, Shenglong Zhu, Fuhui Wang. High temperature oxidation of NiCrAlY, nanocrystalline and enamel-metal nano-composite coatings under thermal shock // Corrosion Science. 2015. №100. P. 556-565.

7. Wu Yongbin, Ma Xiaofei, Zhang Huazhen, Zhou Yang. A New High Emissivity Coating on Ni-Based Superalloy Substrate // Rare Metal Materials and Engineering. 2016. V. 45. I. 3. P. 588–592.

8. Денисова В.С., Соловьева Г.А. Жаростойкое стеклокерамическое покрытие для защиты деталей камер сгорания газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии, 2016. №4 (45). С. 18–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-18-22.

9. Лукина Е.А., Овсепян С.В., Давыдова Е.А., Ахмедзянов М.В. Структурные особенности жаропрочного сплава на основе системы Ni-Co-Cr, упрочняемого объемным азотированием // Цветные металлы. 2016. № 7 (883). С. 76–82.

10. Солнцев С.С., Денисова В.С., Розененкова В.А. Реакционное отверждение – новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов // Авиационные материалы и технологии, 2017. №S. С. 329–343. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-343.

11. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия-Буран» /Под общ. ред. Е.Н. Каблова М.: Фонд "Наука и жизнь". 2013. 128 с.
12. Солнцев С.С., Денисова В.С., Агарков А.Б., Гаврилов С.В. Влияние добавок стекол системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  на свойства реакционноотверждаемых покрытий для защиты никелевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2018. №1. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 09.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-11-11.
13. S. Das, S. Datta, D. Basu, G.C. Das. Hot corrosion of glass coating on nickel base superalloy // *Ceramics International*. 2008. V. 34. P. 1215-1222.
14. Солнцев С.С., Швагирева В.В., Исаева Н.В., Соловьева Г.А. Армированные жаростойкие стеклоэмали для камер сгорания газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. №1. С. 26–29.
15. Bhupinder Kaur, K. Singh, O.P. Pandey. Microstructural analysis of glass-steel interface // *Surface & Coatings Technology*. 2013. V. 217. P. 156–161.

УДК 669.245:621.74

## **Применение рентгеновского структурного анализа при разработке жаропрочных интерметаллидных сплавов на основе $Ni_3Al$ ( $\gamma'$ -фазы)**

Петрушин Н.В.<sup>1</sup>, д.т.н.; Назаркин Р.М.<sup>1</sup>

[nv\\_petrushin@mail.ru](mailto:nv_petrushin@mail.ru), [nazarkinrm@viam.ru](mailto:nazarkinrm@viam.ru)

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

### **Аннотация:**

Для повышения уровня физико-механических свойств литых интерметаллидных жаропрочных сплавов на основе  $Ni_3Al$  разработаны математические регрессионные модели вида «состав» - «свойство» на основании данных проведенных экспериментов. В экспериментальных интерметаллидных сплавах на основе  $Ni_3Al$  выявлены закономерности изменения температуры ликвидуса и солидуса, предела прочности и условного предела текучести, периодов кристаллической решетки  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз,  $\gamma/\gamma'$ - мисфита, от содержания тугоплавких легирующих элементов. Результаты научных исследований были использованы при разработке базового интерметаллидного сплава на основе  $Ni_3Al$  типа ВИН.

### **Ключевые слова:**

математическое моделирование, регрессионный анализ, рентгеноструктурный анализ, сплав на основе  $Ni_3Al$ , тугоплавкие легирующие элементы.

## Введение

В настоящее время актуальной задачей является разработка жаропрочных сплавов, эксплуатируемых при рабочих температурах до 1200–1300°C, обладающих высокой прочностью, не деградирующей с повышением температуры, высокой жаростойкостью; пониженным удельным весом и высоким модулем упругости. Сплавы на основе Ni<sub>3</sub>Al, в основном, отвечают предъявляемым требованиям и для исследования были выбраны сплавы систем легирования Ni – Al – Ta – W – Mo и Ni – Al – W – Mo – Re, представляющие интерес для разработки на их основе жаропрочных сплавов.

Цель работы: – разработка на основании данных рентгеновского структурного анализа математических моделей, описывающих влияние легирования сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al на характеристики субструктуры, для последующего применения при разработке новых интерметаллидных сплавов.

Общеизвестно, что главным путем повышения уровня физико-механических свойств жаропрочных сплавов является модификация химического состава сплавов при введении дополнительных легирующих элементов и/или изменении содержания основных легирующих элементов [1, 2]. Но на сегодня уже физически невозможно изменять содержание легирующих элементов в сплаве и увеличивать их число «в лоб», не используя методы математического моделирования, ввиду невозможности построения диаграмм состояния с числом химических элементов более трех, дороговизны и дефицитности тугоплавких легирующих элементов, особенно рения; необходимости проведения большого числа выплавки экспериментальных композиций (порядка сотен) [3–5].

В связи с тем, что методы математического моделирования, ввиду их эффективности при разработке новых сплавов, приобретают все большее значение [6–8], то применение метода регрессионного анализа могло бы стать решением проблемы. Использование плана полного факторного

эксперимента при планировании и обработке результатов эксперимента, с построением моделей вида «состав» - «свойство» и установлением эмпирических уравнений описания зависимости физико – механических свойств и параметров субструктуры сплавов, обеспечивает решение задачи поиска химического состава базового сплава на основе Ni<sub>3</sub>Al [9, 10].

### Материалы и методы

Для исследования закономерностей «состав» – «свойство» в сплавах на основе Ni<sub>3</sub>Al систем легирования Ni – Al – Ta – W – Mo и Ni – Al – W – Mo – Re использовалась модель полного факторного эксперимента (ПФЭ) с ортогональным центрально-композиционным планом (ОЦКП) второго порядка, вида:  $N = 2^n + 2n + n_0$ , где N – число опытов, n – число переменных факторов,  $n_0 = 1$  – центральная точка плана. Для 3-х переменных факторов (содержание Ta, W, Mo для системы Ni – Al – Ta – W – Mo; и содержание W, Mo, Re для системы Ni – Al – W – Mo – Re) число требуемых опытов N=15, то есть для каждой системы легирования необходимо провести исследование 15 композиций.

Сплавы на основе Ni<sub>3</sub>Al систем легирования Ni – Al – Ta – W – Mo и Ni – Al – W – Mo – Re были выплавлены в количестве 15 экспериментальных композиций на каждую систему легирования. Химический состав экспериментальных композиций сплавов Ni – Al – Ta – W – Mo и Ni – Al – W – Mo – Re показан в таблицах 1 и 2, соответственно.

В сплавах системы Ni-Al-Ta-W-Mo содержание тугоплавких ЛЭ варьировали в пределах (% по массе): Ta– 1,5-8,0 %; W– 1,5 - 8,0 %; Mo 1,0 - 5,0 %; а в сплавах Ni-Al-W-Mo-Re, соответственно: Mo– 3,0 - 5,0 %; W– 2,0 - 4,0 %; для Re– 0,0 - 2,0 %.

По результатам серии опытов строится полином уравнения регрессии вида:  $Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_4(X_1^2 - A) + a_5(X_2^2 - A) + a_6(X_3^2 - A)$ , где  $a_0, a_1, a_2, a_3, a_{12}, a_{13}, a_{23}, a_{123}, a_4, a_5, a_6$  -коэффициенты полинома уравнения регрессии; A –

параметр ОЦКП,  $X_i$  –  $i$ -й изменяемый входной параметр (содержание тугоплавкого Л.Э.).

Таблица 1

Химический состав экспериментальных композиций сплавов системы  
Ni–Al–Cr–Ta–W–Mo

№№	Ni, % по массе	Cr, % по массе	Al, % по массе	Ta, % по массе	W, % по массе	Mo, % по массе
y <sub>1</sub>	основа	3,00	8,00	1,50	1,50	1,00
y <sub>2</sub>	основа	3,00	8,00	8,00	1,50	1,00
y <sub>3</sub>	основа	4,70	8,00	1,50	8,00	1,00
y <sub>4</sub>	основа	3,00	8,00	8,00	8,00	1,00
y <sub>5</sub>	основа	3,00	8,00	1,50	1,50	5,00
y <sub>6</sub>	основа	3,00	8,00	8,00	1,50	5,00
y <sub>7</sub>	основа	3,00	8,00	1,50	8,00	5,00
y <sub>8</sub>	основа	3,00	8,00	8,00	8,00	5,00
y <sub>9</sub>	основа	3,00	8,00	4,75	4,75	3,00
y <sub>10</sub>	основа	3,00	8,00	1,50	4,75	3,00
y <sub>11</sub>	основа	3,00	8,00	8,00	4,75	3,00
y <sub>12</sub>	основа	3,00	8,00	4,75	1,50	3,00
y <sub>13</sub>	основа	3,00	8,00	4,75	8,00	3,00
y <sub>14</sub>	основа	3,00	8,00	4,75	4,75	1,00
y <sub>15</sub>	основа	3,00	8,00	4,75	4,75	5,00

Таблица 2

Химический состав экспериментальных композиций сплавов  
системы Ni – Al – W – Mo – Re

№№	Ni, % по массе	Al, % по массе	Mo, % по массе	W, % по массе	Re, % по массе
y <sub>1</sub>	основа	8,40	3.00	2.00	0.00
y <sub>2</sub>	основа	8,50	5.00	2.00	0.00
y <sub>3</sub>	основа	8,40	3.00	4.00	0.00
y <sub>4</sub>	основа	8,50	5.00	4.00	0.00
y <sub>5</sub>	основа	8,60	3.00	2.00	2.00
y <sub>6</sub>	основа	8,60	5.00	2.00	2.00
y <sub>7</sub>	основа	8,50	3.00	4.00	2.00
y <sub>8</sub>	основа	8,60	5.00	4.00	2.00
y <sub>9</sub>	основа	8,70	4.00	3.00	1.00
y <sub>10</sub>	основа	8,40	3.00	3.00	1.00
y <sub>11</sub>	основа	8,30	5.00	3.00	1.00
y <sub>12</sub>	основа	8,20	4.00	2.00	1.00
y <sub>13</sub>	основа	8,40	4.00	4.00	1.00
y <sub>14</sub>	основа	8,30	4.00	3.00	0.00
y <sub>15</sub>	основа	8,30	4.00	3.00	2.00

Для сплавов систем легирования Ni – Al – Ta – W – Mo и Ni – Al – W – Mo – Re проведены механические испытания: при 20 °С с определением условного предела текучести  $\sigma_{0.2}$  и при 1200 °С с определением предела прочности  $\sigma_B$ . Также, для сплавов легирования Ni – Al – Ta – W – Mo и Ni – Al – W – Mo – Re проведены рентгеноструктурные исследования с определением периодов кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз и их размерного несоответствия (мисфита) в геометрии съемки по Брэггу – Brentano ( $2\theta/\omega$ , с выводением кристаллов в отражающее положение по  $\varphi$ ), с использованием моноиндексных рефлексов типа (hhh), рекомендованных для определения характеристик субструктуры жаропрочных сплавов с  $\gamma/\gamma'$ -микроструктурой в работах [11,12]; что позволило избежать эффекта расщепления для рефлекса  $\gamma$  – фазы, ранее описанного в литературе (в частности, сотрудниками ВИАМ А.И. Самойловым, И.Н. Рощиной) и затрудняющего корректное определение периодов кристаллических решеток фаз в сплавах. Периоды кристаллических решеток фаз определяли по формуле:  $a = \lambda \frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \sin \theta}$  (1), где  $a$  – период решетки кубической фазы,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $h,k,l$  – индексы рефлекса, используемого при проведении РСА,  $\theta$  – угол дифракции для центра тяжести рефлекса фазы. Размерное несоответствие (мисфит) кристаллических решеток  $\gamma/\gamma'$ -фаз определяли по уравнению:  $D = [(\alpha_\gamma - \alpha_{\gamma'})/\alpha_\gamma] \cdot 100\%$  (2), где  $\alpha_\gamma$  – период кристаллической решетки  $\gamma$ - твердого раствора,  $\alpha_{\gamma'}$  – период кристаллической решетки  $\gamma'$ -фазы на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al.

Выполнен анализ микроструктуры методами растровой электронной микроскопии. Кроме того, для сплавов системы легирования Ni – Al – Ta – W – Mo методом дифференциального термического анализа были определены значения температуры ликвидуса и солидуса.

По результатам проведенных рентгеноструктурных исследований и физико – механических построены математические модели вида «состав» - «свойство»,

определены эмпирические уравнения зависимости физико-механических свойств и структурных характеристик.

### Результаты и обсуждения

Исследование методом рентгеновского структурного анализа интерметаллидных сплавов на основе  $Ni_3Al$  систем легирования  $Ni-Al-Cr-Ta-W-Mo$  и  $Ni-Al-W-Mo-Re$ , показало, что основной фазой в сплавах является  $\gamma'$ -фаза на основе химического соединения  $Ni_3Al$  – ее содержание в исследуемых сплавах составляет 95 % и более, доля  $\gamma$ - твердого раствора на основе никеля в сплавах, как правило, не превышает 5 %. Значения мисфита (размерного несоответствия) кристаллических решеток  $\gamma/\gamma'$ -фаз находятся в зависимости от химического состава сплавов, в диапазоне 0,3 – 0,9 %. Периоды кристаллических решеток фаз изменяются в диапазоне: для  $\gamma$ -фазы – 0.358...0.363 нм; для  $\gamma'$ -фазы – 0.356...0.357 нм. Рентгенограмма, иллюстрирующая разделение рентгеновского рефлекса типа (hhh) на  $\gamma$  – и  $\gamma'$  - синглеты индивидуальных фаз и определение периодов кристаллических решеток фаз и их мисфита, приведена на рисунке 1.

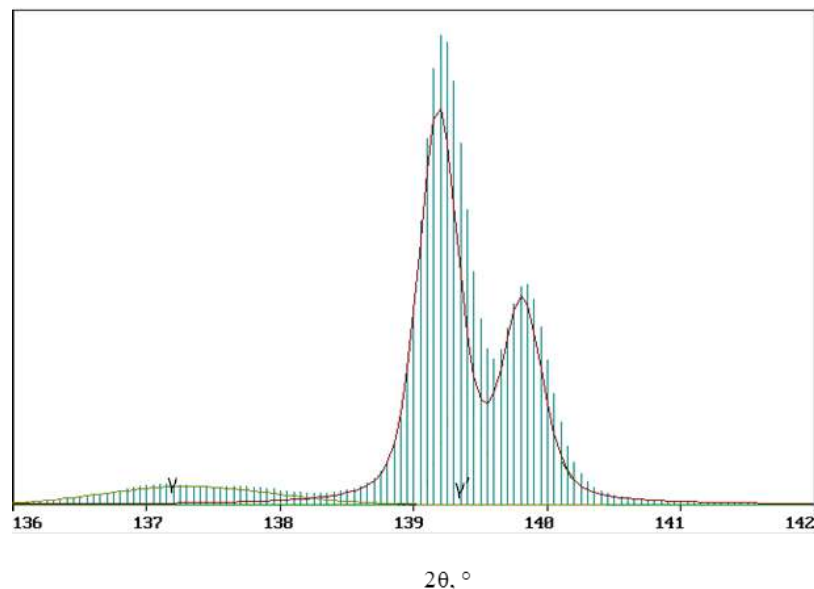
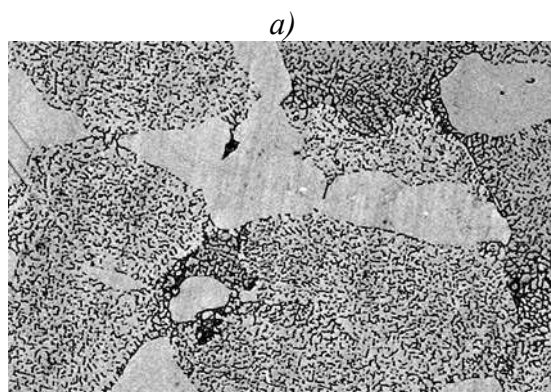


Рис. 1 – Типичная рентгенограмма  $\gamma/\gamma'$ -фаз интерметаллидного сплава на основе  $NiAl$ : рефлекс (222) в  $FeK_{\alpha}$  – излучении

Исследование методами растровой электронной микроскопии микроструктуры сплавов систем легирования  $Ni-Al-Cr-Ta-W-Mo$  и  $Ni-Al$

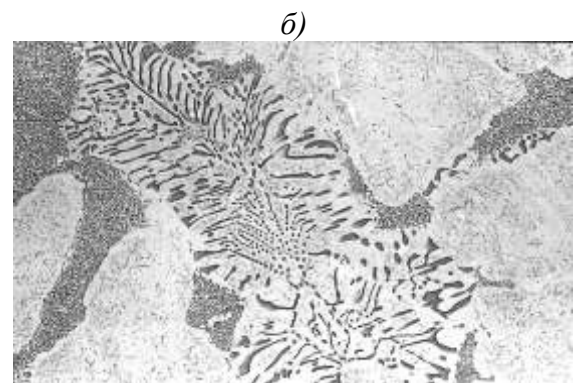


– W – Mo – Re, показало, что в сплавах с высоким содержанием тугоплавких элементов наблюдается выделение избыточных фаз с пластинчатой морфологией, обогащенных вольфрамом и молибденом; либо вольфрамом, молибденом и рением, соответственно. Обнаруженное явление объясняется достижением предельной растворимости тугоплавких элементов в  $\gamma$  – твердом растворе на основе никеля. Наиболее типичные микроструктуры для сплавов на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  приведены ниже на рисунках 2 и 3.



( $\times 500$ )

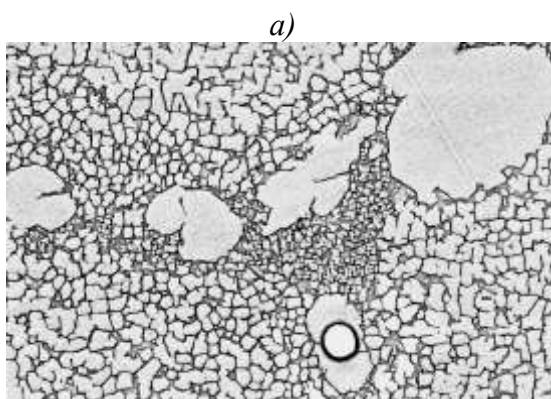
а) сплав Y9 (содержание тугоплавких элементов, % по массе: Ta - 4.75, W - 4.75, Mo - 3.0)



( $\times 250$ )

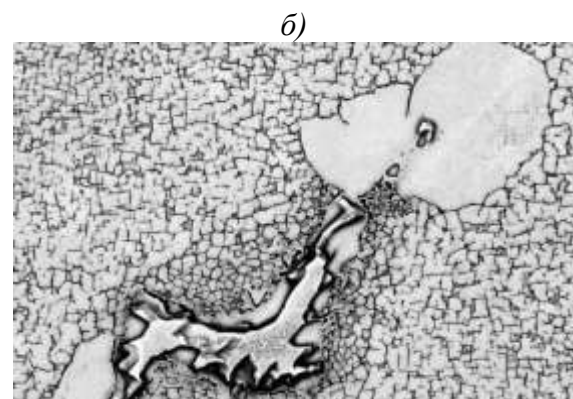
б) сплав Y8 (содержание тугоплавких элементов, % по массе: Ta - 8.0, W - 8.0, Mo - 5.0)

Рис. 2 – Типичные микроструктуры опытных сплавов на основе системы легирования Ni – Al – Ta – W – Mo



( $\times 1500$ )

а) сплав Y9 (содержание тугоплавких элементов, % по массе: Mo – 4.0, W - 3.0, Re - 1.0)



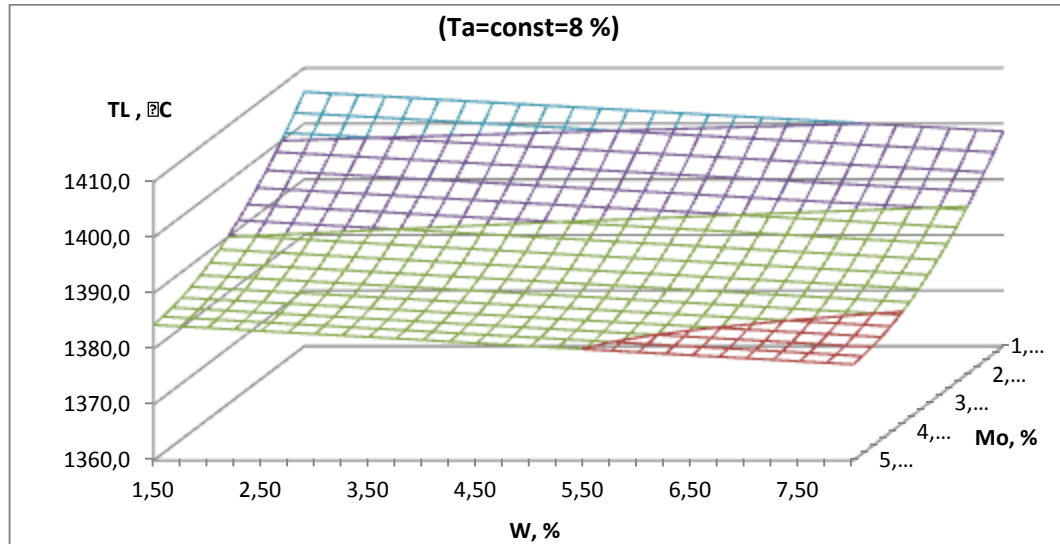
( $\times 1500$ )

б) сплав Y8 (содержание тугоплавких элементов, % по массе: Mo - 5.0, W - 4.0, Re - 2.0)

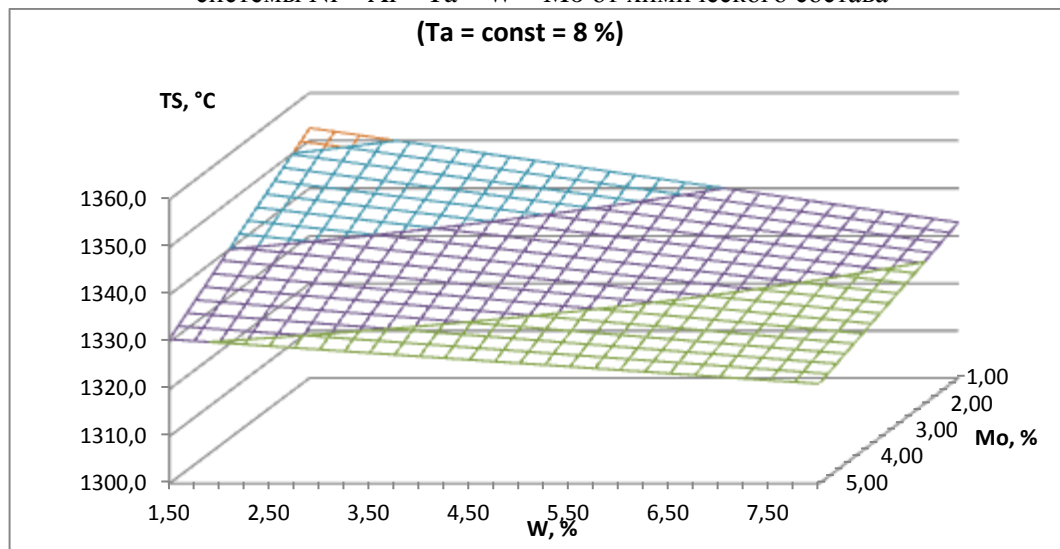
Рис. 3 – Типичные микроструктуры опытных сплавов на основе системы легирования Ni – Al – W – Mo – Re

После проведения для сплавов на основе системы легирования Ni – Al – Ta – W – Mo дифференциального термического анализа и расчета математической модели вида «состав» - «свойство» построены трехмерные диаграммы зависимости температур ликвидуса и солидуса от химического

состава сплавов. Примеры концентрационных моделей зависимости температуры ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_S$  сплавов системы Ni – Al – Ta – W – Mo от химического состава приведены на рисунке 4.



а) Диаграмма зависимости температуры ликвидуса  $T_L$  для сплавов системы Ni – Al – Ta – W – Mo от химического состава

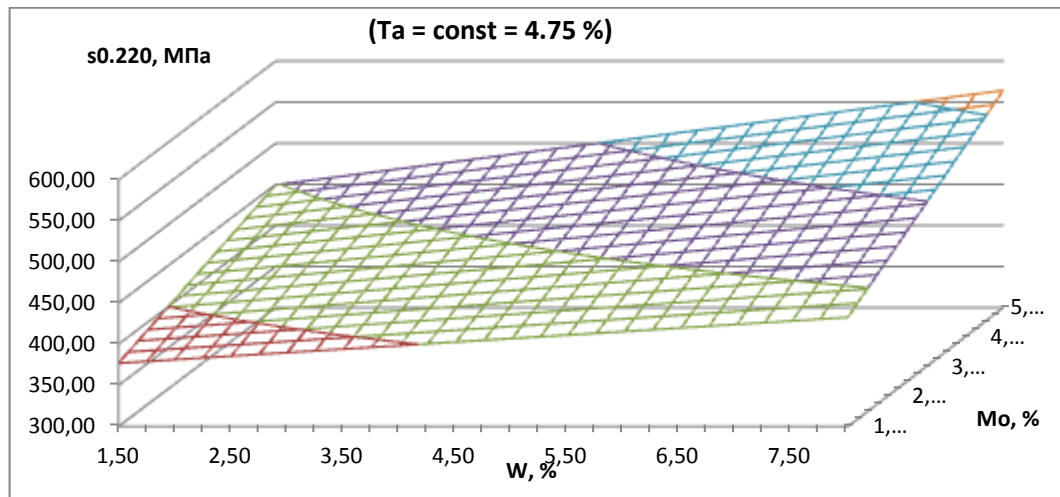


б) Диаграмма зависимости температуры солидуса  $T_S$  для сплавов системы Ni – Al – Ta – W – Mo от химического состава

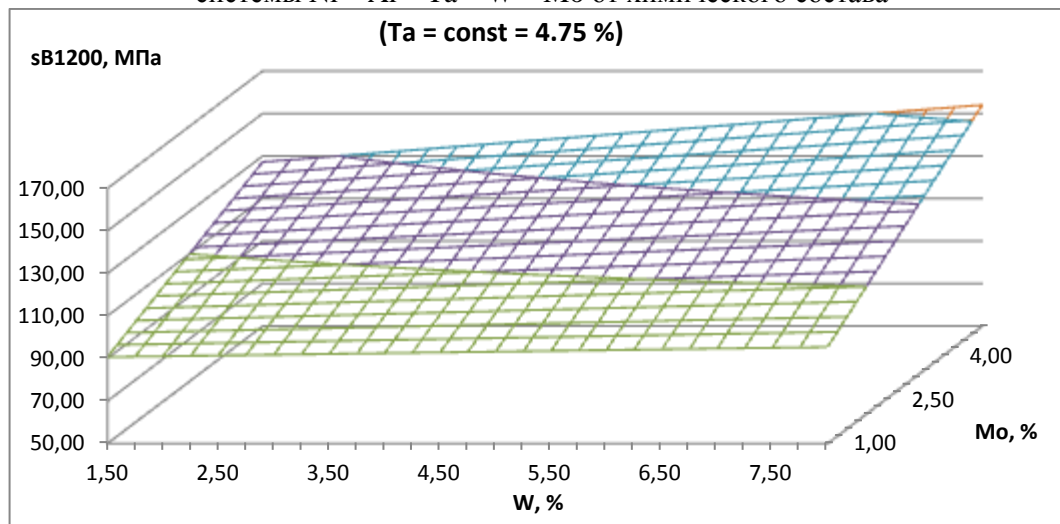
Рис. 4 – Трехмерные диаграммы зависимости температуры ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_S$  для сплавов системы Ni – Al – Ta – W – Mo от химического состава

В свою очередь, после проведения для сплавов на основе систем легирования Ni – Al – Ta – W – Mo и Ni – Al – W – Mo – Re механических испытаний при комнатной и повышенной температурах, с последующим анализом результатов испытаний были построены концентрационные модели

зависимости условного предела текучести  $\sigma_{0.2}$  и предела прочности  $\sigma_B$  от химического состава сплавов. Для сплавов системы легирования Ni – Al – Ta – W – Mo примеры моделей зависимости условного предела текучести  $\sigma_{0.2}$  и предела прочности  $\sigma_B$  приведены на рисунке 5; для сплавов системы легирования Ni – Al – W – Mo – Re – на рисунке 6.

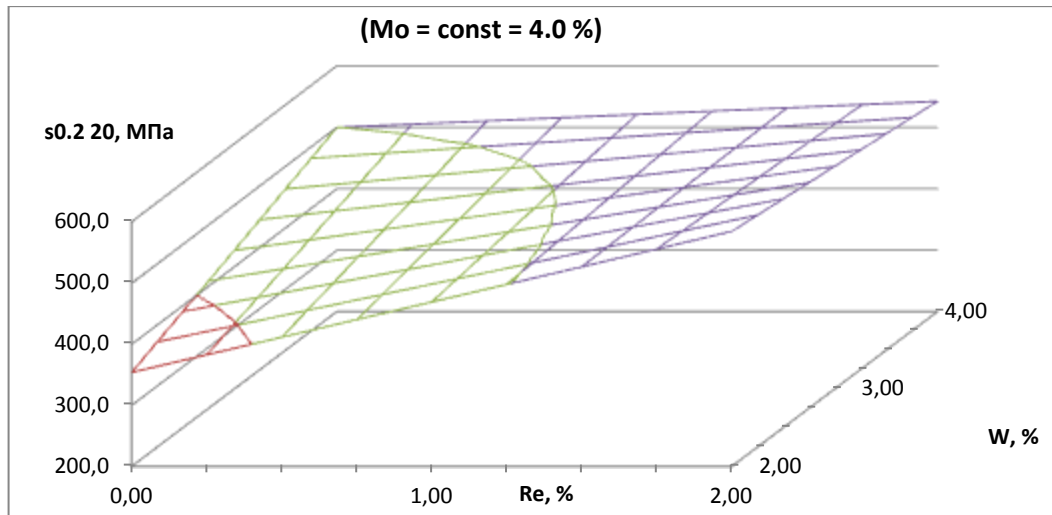


а) Диаграмма зависимости условного предела текучести  $\sigma_{0.2}$  при 20 °С для сплавов системы Ni – Al – Ta – W – Mo от химического состава

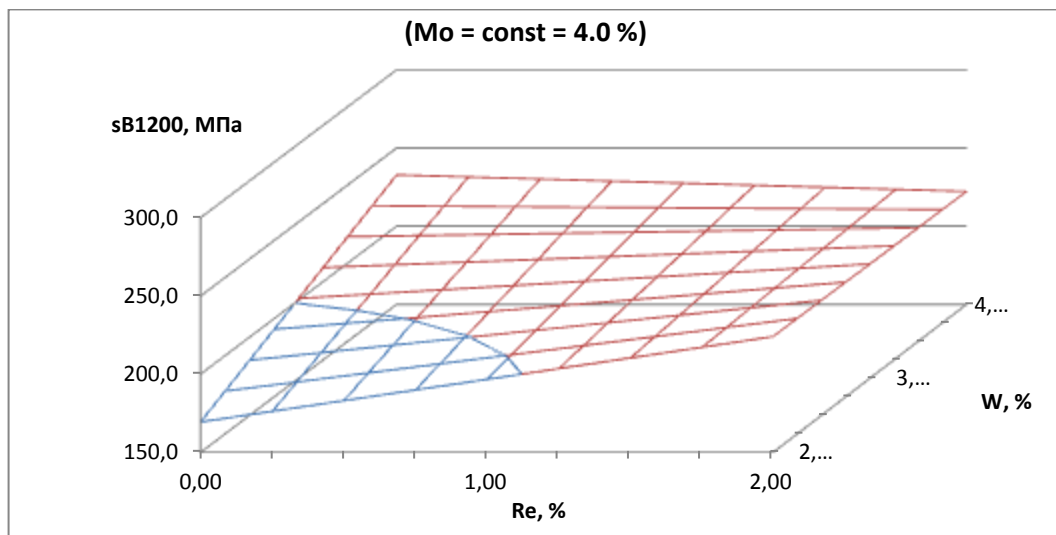


б) Диаграмма зависимости предела прочности  $\sigma_B$  при 1200 °С для сплавов системы Ni – Al – Ta – W – Mo от химического состава.

Рис. 5 – Трехмерные диаграммы зависимости условного предела текучести  $\sigma_{0.2}$  и предела прочности  $\sigma_B$  для сплавов системы Ni – Al – Ta – W – Mo от химического состава



а) Диаграмма зависимости условного предела текучести  $\sigma_{0.2}$  при 20 °С для сплавов системы Ni – Al – W – Mo – Re от химического состава



б) Диаграмма зависимости предела прочности  $\sigma_B$  при 1200 °С для сплавов системы Ni – Al – W – Mo – Re от химического состава.

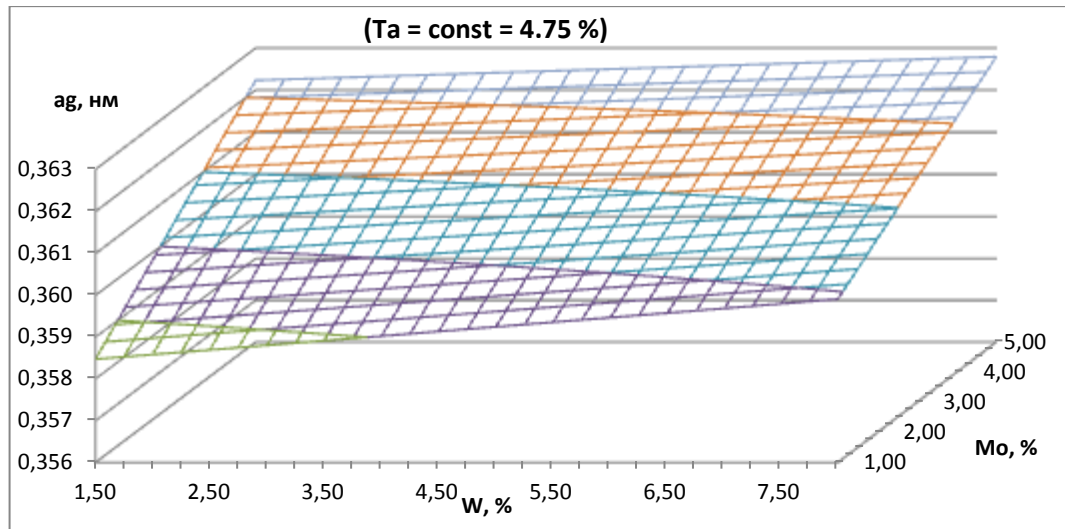
Рис. 6 – Трехмерные диаграммы зависимости условного предела текучести  $\sigma_{0.2}$  и предела прочности  $\sigma_B$  для сплавов системы Ni – Al – W – Mo – Re от химического состава

Методом рентгеновского структурного анализа для опытных сплавов на основе систем легирования Ni – Al – Ta – W – Mo и Ni – Al – W – Mo – Re определены периоды кристаллических решеток  $\gamma$ - твердого раствора и  $\gamma'$ - фазы на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  –  $a_\gamma$  и  $a_{\gamma'}$ , соответственно; и их размерное несоответствие ( $\gamma/\gamma'$  – мисфит). Результаты рентгеновского структурного анализа для сплавов на основе систем легирования Ni – Al – Ta – W – Mo и Ni – Al – W – Mo – Re использованы для построения

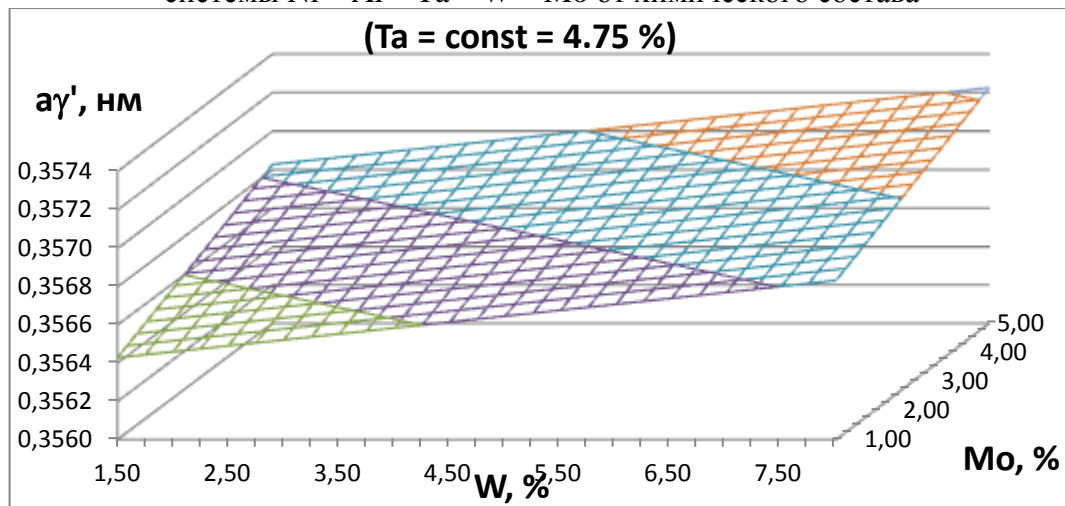
математических моделей зависимости периодов кристаллических решеток  $a_\gamma$  и  $a_{\gamma'}$ , и их размерного несоответствия ( $\gamma/\gamma'$  - мисфита) от химического состава сплавов. Для сплавов системы легирования Ni – Al – Ta – W – Mo примеры моделей зависимости периодов кристаллических решеток  $a_\gamma$  и  $a_{\gamma'}$ , и их размерного несоответствия ( $\gamma/\gamma'$  - мисфита) приведены на рисунке 7; для сплавов системы легирования Ni – Al – W – Mo – Re – на рисунке 8.

Из представленных на рисунках 4–8 диаграмм вида «состав» - «свойство» для интерметаллидных сплавов на основе  $Ni_3Al$  можно сделать вывод, что как для системы легирования Ni – Al – Ta – W – Mo, так и для Ni – Al – W – Mo – Re, увеличение суммарного содержания тугоплавких легирующих элементов в сплавах способствует повышению механических свойств при комнатной и повышенной температурах. Также установлено, что увеличение суммарного содержания тугоплавких элементов в сплавах способствует увеличению периодов кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз, и их размерного несоответствия (мисфита); эффект был отмечен как в сплавах системы легирования Ni – Al – Ta – W – Mo, так и для системы легирования Ni – Al – W – Mo – Re.

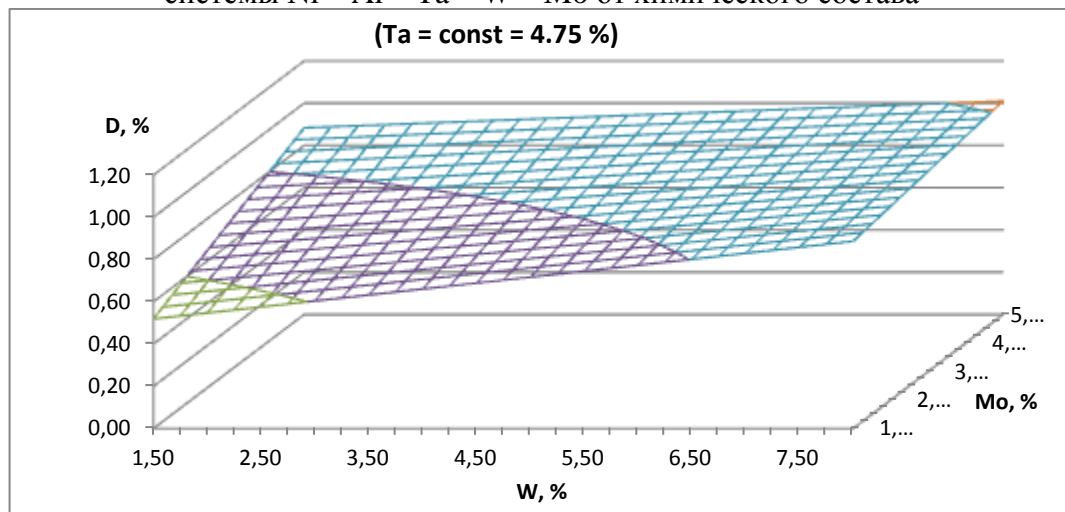
Для сплавов системы легирования Ni – Al – Ta – W – Mo, отмечено, исходя из показанных на рисунке 3 диаграмм, что температуры ликвидуса и солидуса сплавов снижаются с увеличением суммарного содержания тугоплавких легирующих элементов в сплавах.



а) Диаграмма зависимости периода кристаллической решетки  $\gamma$ -фазы для сплавов системы Ni – Al – Ta – W – Mo от химического состава

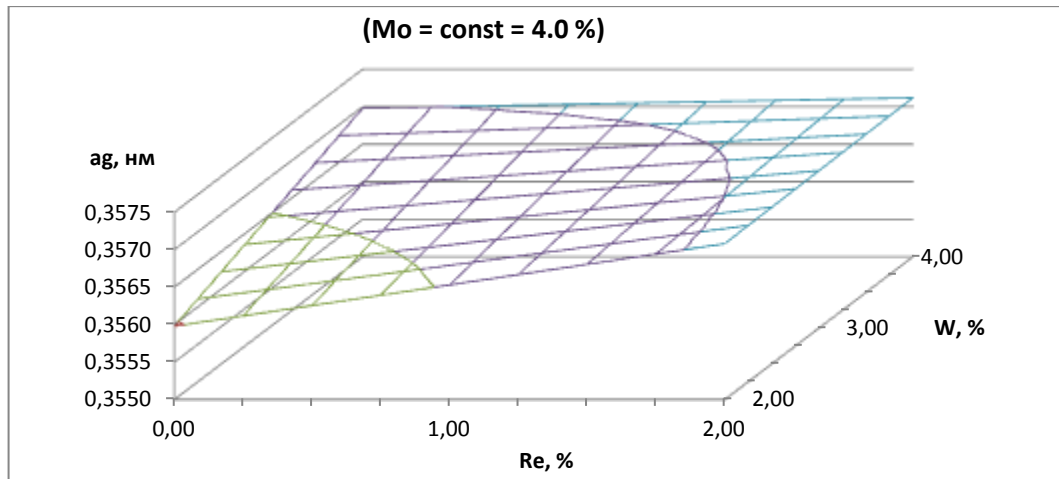


б) Диаграмма зависимости периода кристаллической решетки  $\gamma'$ -фазы для сплавов системы Ni – Al – Ta – W – Mo от химического состава

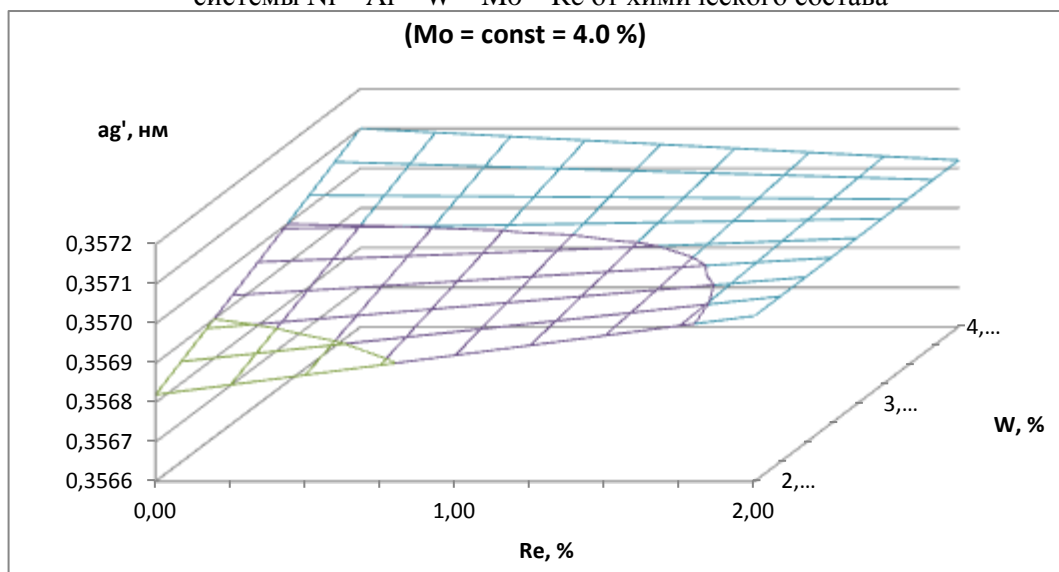


в) Диаграмма зависимости размерного несоответствия периодов кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз (мисфита) для сплавов системы Ni – Al – Ta – W – Mo от химического состава

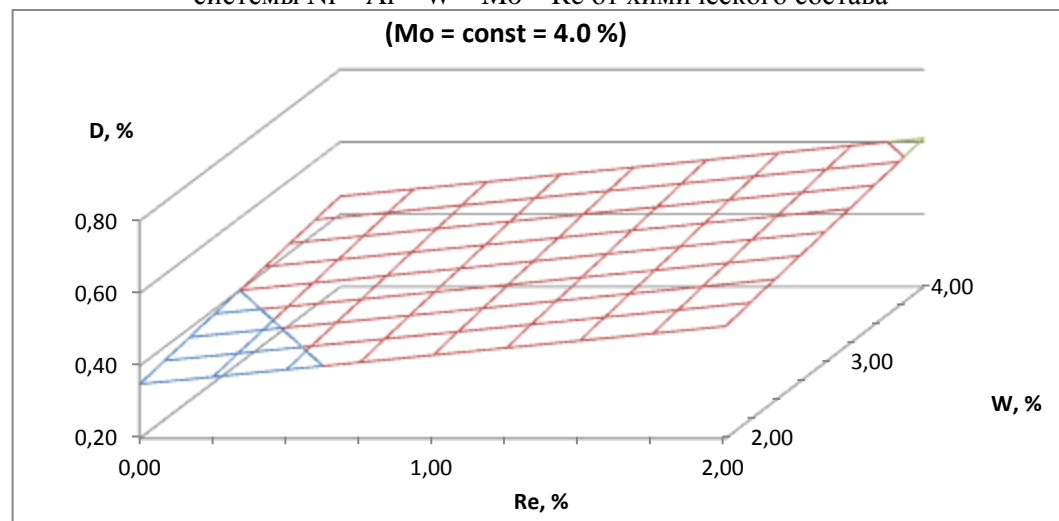
Рис. 7 – Трехмерные диаграммы зависимости величины периодов кристаллических решеток  $\gamma$ -,  $\gamma'$ -фазы, и их размерного несоответствия (мисфита) для сплавов системы Ni – Al – Ta – W – Mo от химического состава



а) Диаграмма зависимости периода кристаллической решетки  $\gamma$ -фазы для сплавов системы Ni – Al – W – Mo – Re от химического состава



б) Диаграмма зависимости периода кристаллической решетки  $\gamma'$ -фазы для сплавов системы Ni – Al – W – Mo – Re от химического состава



в) Диаграмма зависимости размерного несоответствия периодов кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз (мисфита) для сплавов системы Ni – Al – W – Mo – Re от химического состава.

Рис. 8 – Трехмерные диаграммы зависимости величины периодов кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазы, и их размерного несоответствия (мисфита) для сплавов системы Ni – Al – W – Mo – Re от химического состава

## Заключения

Для интерметаллидных сплавов систем легирования Ni – Al – Ta – W – Mo и Ni – Al – W – Mo – Re установлены закономерности влияния содержания тугоплавких легирующих элементов на характеристики субструктуры и механические свойства сплавов. Для интерметаллидных сплавов системы легирования Ni – Al – Ta – W – Mo также были определены закономерности влияния содержания тугоплавких легирующих элементов на физические свойства сплавов – температуры ликвидуса и солидуса. Исходя из результатов механических испытаний сплавов, можно предположить, что механизм изменения механических и физических свойств сплавов обусловлен наличием твердорастворного упрочнения фаз в сплаве за счет увеличения периодов кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз и их размерного несоответствия (мисфита). Увеличение периодов кристаллических решеток  $\gamma$  – и  $\gamma'$  – фаз в сплаве и их размерного несоответствия, влияет на состояние межфазной границы, затрудняя ее преодоление за счет увеличения плотности дислокаций, что повышает сопротивление сплава деформации под действием приложенных нагрузок [2, 13].

Рентгеновский структурный анализ, используемый в сочетании с методами математического моделирования, при разработке жаропрочных сплавов интерметаллидного класса, обеспечивает создание материалов с требуемыми уровнями механических характеристик.

Применение регрессионных математических моделей, в том числе вида «состав» - «свойство» имеет высокое практическое значение при разработке новых жаропрочных сплавов, включая сплавы на основе Ni<sub>3</sub>Al (интерметаллидной фазы) [14, 15].

Вывод: разработаны математические модели, описывающие влияние тугоплавких ЛЭ на характеристики субструктуры и физико – механические свойства, пригодные для использования при разработке сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al.



## Литература

1. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. М.: Машиностроение, 1998. 464 с.
2. Мысик Р. К., Сулицин А. В., Брусницын С. В. Литейные сплавы на основе тяжелых цветных металлов: учебное пособие. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2016. 140 С.
3. Братухин А.Г., Шалин Р.Е., Каблов Е.Н., Толорайя В.Н. Сравнительный анализ материалов и процессов литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД // Авиационная промышленность. 1995. № 7-8. С. 49–57.
4. Шарова Н.А., Тихомирова Е.А., Барабаш А.Л., Живушкин А.А., Брауэр В.Э. К вопросу о выборе новых жаропрочных никелевых сплавов для перспективных авиационных ГТД // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2009. №3 (19). С. 249–255.
5. Каблов Е.Н., Самойлов А.И., Морозова Г.И., Петрушин Н.В. Расчетная корректировка состава для фазово-стабильных жаропрочных никелевых сложнолегированных систем // Авиационные материалы и технологии. 2001. № 1. С. 16–24.
6. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2004. № 1. С. 3–21.
7. Оспенникова О.Г., Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Шестаков А.В., Туренко Е.Ю. Создание интерметаллидных никелевых сплавов и композиционных материалов на их основе // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2017. №3. С. 75–89
8. Tresa M. Pollock. Alloy design for aircraft engines // Nature Materials. 2016. Vol. 15. Pp. 809 – 815
9. Петрушин Н.В., Чабина Е.Б., Назаркин Р.М. Конструирование жаропрочных интерметаллидных сплавов на основе  $\gamma'$  - фазы с высокой

температурой плавления. Часть 1 // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2012. № 2 (680). С. 32–38.

10. Петрушин Н.В., Чабина Е.Б., Назаркин Р.М. Конструирование жаропрочных интерметаллидных сплавов на основе  $\gamma'$  - фазы с высокой температурой плавления. Часть 2 // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2012. № 3 (681). С. 20–23.

11. Самойлов А.И., Бронфин М.Б., Тимофеева О.Б., Бунтушкин В.П., Рощина И.Н. Дифрактометрический и электронно-микроскопический анализ субструктуры никелевых и интерметаллидных жаропрочных сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2008. №2 (7). С. 20–23.

12. Самойлов А.И., Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Назаркин Р.М., Моисеева Н.С. О природе расщепления  $\gamma$  – сателлитов рентгеновских дифракционных рефлексов жаропрочных монокристаллических никелевых сплавов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Том 76. №12. С. 26–29.

13. Светлов И.Л., Олдаковский И.В., Петрушин Н.В., Игнатова И.А. Концентрационная зависимость периодов решеток  $\gamma$  – и  $\gamma'$ - фаз никелевых жаропрочных сплавов // *Металлы*. 1996. № 6. С. 150–157.

14. Трофимов Е.А., Вахитова Е. Р. Анализ методик оптимизации составов жаропрочных сплавов на основе никеля // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallurgy*. 2013. Том 13. № 1. С. 103–107

15. Hai-Peng Wang, Peng Lü, Kai Zhou, Bing-Bo Wei. Thermal Expansion of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Intermetallic Compound: Experiment and Simulation // *Chin. Phys. Lett.* 2016. Vol. 33, No. 4, 046502 (4 pp.)

УДК 669.715

## **Конструктивно-технологические особенности формообразования деталей сложной конфигурации из листов сплава В95оч**

Антипов В.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Серебренникова Н.Ю.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Коновалов А.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.; Нефедова Ю.Н.<sup>1</sup>;

Огурцов П.С.<sup>2</sup>; Соловьев В.А.<sup>2</sup>

org80@viam.ru, admin@air.vrn.ru

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

<sup>2</sup>*ПАО «ВАСО»*

### ***Аннотация:***

*В настоящее время в авиастроении активно ведется исследование и внедрение процессов автоклавного формообразования элементов и деталей планера самолета. В настоящей работе рассмотрены особенности проведения автоклавного формообразования деталей из листов высокопрочного сплава В95оч.*

### ***Ключевые слова:***

*автоклавное формообразование, высокопрочные сплавы, В95оч.*

## **Введение**

Алюминиевые сплавы широко применяются в современных авиакосмических конструкциях. К достоинствам алюминиевых сплавов относят пониженную плотность, высокую удельную прочность, коррозионную стойкость, высокое сопротивление повторным нагрузкам, малую скорость развития трещин. Сплавы обладают хорошей технологичностью как при производстве полуфабрикатов, так и в самолетостроении [1–4].

При изготовлении летательных аппаратов основным конструкционным материалом являются алюминиевые сплавы (до 75 %) от веса планера, с использованием полуфабрикатов в виде листов, профилей, штамповок, поковок с широким диапазоном значений прочностных характеристик.

Для формообразования сложной конфигурации деталей авиационных конструкций, таких как обшивки крыла, элементы шпангоутов из алюминиевых сплавов в современной зарубежной практике используется способ плавного и медленного приложения нагрузки для деформации методом ползучести при повышенных температурах взамен традиционных методов формообразования – обработкой дробью, статическим деформированием на прессах и обтяжкой при комнатной температуре до или после старения. Пластическая деформация материала в искусственно состаренных состояниях жестко регламентируется из-за отрицательного влияния на характеристики прочности, пластичности, усталости и трещиностойкости.

Метод автоклавного формообразования обеспечивает высокую точность геометрии элементов сложной формы и переменной толщины, а также возможность деформирования детали за одну операцию, без последующей ручной правки.

Один из ключевых вопросов для реализации процесса - выбор термомодеформационных и временных параметров для обеспечения требуемого

уровня свойств, т.к. при формообразовании в автоклавах протекает не обычное старение, а старение в условиях воздействия температуры и деформации.

Анализ зарубежной практики [5–8] показывает, что для деталей из высокопрочных сплавов-аналогов 7475 (B95оч) и 7075, 7055, 7050 (типа B95пч) в состоянии T7651 и T7351 (двухступенчатый режим искусственного старения T2) применяется процесс автоклавного формообразования. Таким методом для самолета А-380 компании «Airbus» деформируется крыльевая панель длиной 35 м из плит алюминиевого сплава 7055 [8].

В России ведутся исследования по оптимизации технологических процессов изготовления деталей из алюминиевых сплавов с целью снижения трудозатрат, сокращения цикла и повышения однородности свойств готовой детали [9-19].

*Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 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»).*

### **Результаты исследований и их обсуждение**

В современном машиностроении применяются качественно новые подходы к разработке технологий формообразования с изменяющимися параметрами процесса, такими как давление ( $P_{\phi}$ ), температура ( $T_{\phi}$ ), длительность 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 после проведения натурных испытаний. Моделирование процесса автоклавного формования для прогнозирования геометрического контура заготовки в режиме вычислительного эксперимента дает возможность, изменяя исходные параметры формообразования, за

относительно короткое время получить компьютерную 3-D модель детали с учетом пружинения заготовки.

Технология автоклавного формообразования может применяться для деформирования катаных полуфабрикатов (плит, листов) из алюминиевых и алюминий-литиевых сплавов при изготовлении деталей двойной кривизны с повышенным уровнем прочностных характеристик. При фрезеровании детали из полуфабриката (плиты) большей толщины – низкий КИМ (0,25-0,35), высокий цикл, возможность поводок с ручной доводкой, дробеструйное упрочнение, и поэтапный контроль шаблонами.

При автоклавном формообразовании предусматривается фрезерование в развертке (в плоском виде) из плиты малой толщины в недостаренном состоянии (КИМ 0,50-0,55), дальнейшее формообразование, снятие технологических припусков, контроль геометрии, дробеструйное упрочнение.

Последовательность операций при автоклавном формообразовании можно представить в следующем виде:

1. Разработка электронной модели детали (рисунок 1).
2. Компьютерное моделирование процесса автоклавного формообразования детали из плоской заготовки для подбора параметров процесса с целью определения напряженно-деформированного состояния заготовки для расчета пружинения и геометрических параметров рабочего контура технологической матрицы (рисунки 2, 3).
3. Разработка электронной модели технологической матрицы на основе электронной модели детали с учетом величины пружинения заготовки.
4. Изготовление технологической матрицы (рисунок 4).
5. Предварительная термическая обработка полуфабрикатов (листов, плит) с учетом комплексного воздействия температуры и деформации

(деформационное старение) в ходе проведения автоклавного формообразования по запланированным режимам.

6. Фрезерование заготовок из полуфабрикатов из алюминиевых сплавов до требуемой толщины, в том числе и переменной (рисунок 5).

5. Закрепление плоской фрезерованной заготовки на технологической матрице.

6. Формирование «вакуумного мешка» для создания вакуума в пространстве между заготовкой и формообразующей поверхностью оснастки (рисунок 6).

7. Автоклавное формование, совмещенное с термической обработки детали, при заданных параметрах: давление ( $P_{\phi}$ ), температура ( $T_{\phi}$ ), длительность выдержки ( $\tau_{\phi}$ ) (рисунок 7).

8. Контроль механических характеристик на образцах-свидетелях и геометрических параметров детали для оценки отклонений от электронной модели.

9. Корректировка (при необходимости) режима формообразования в соответствии с результатами контроля.

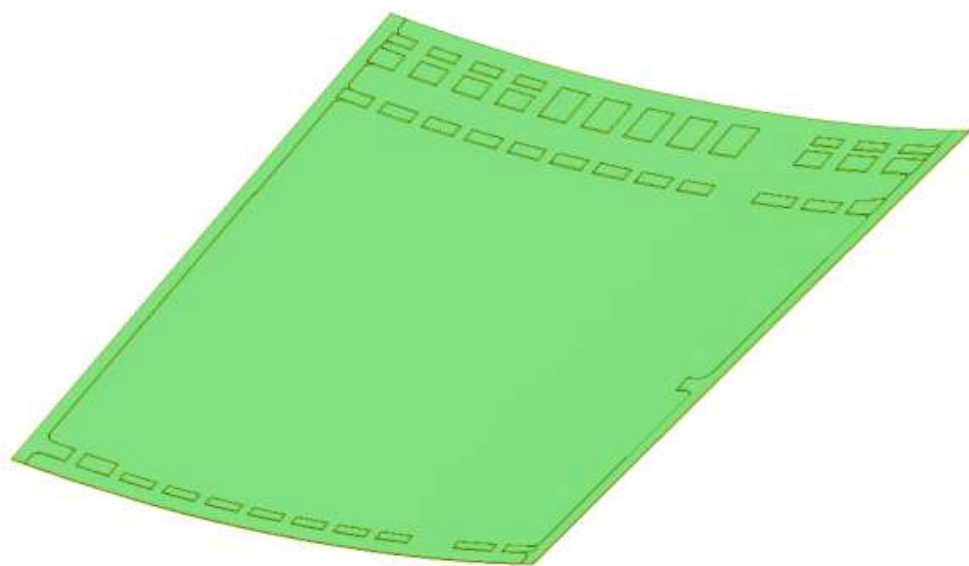


Рис. 1 – 3-D модель детали

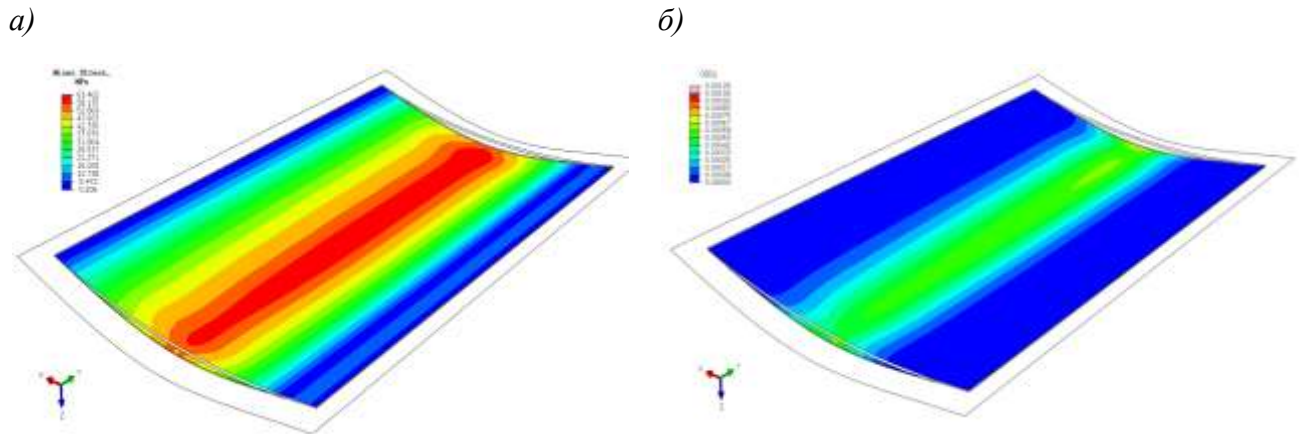


Рис. 2 – Результаты расчетной оценки напряжений (а) и деформаций (б) в заготовке при моделировании процесса формообразования

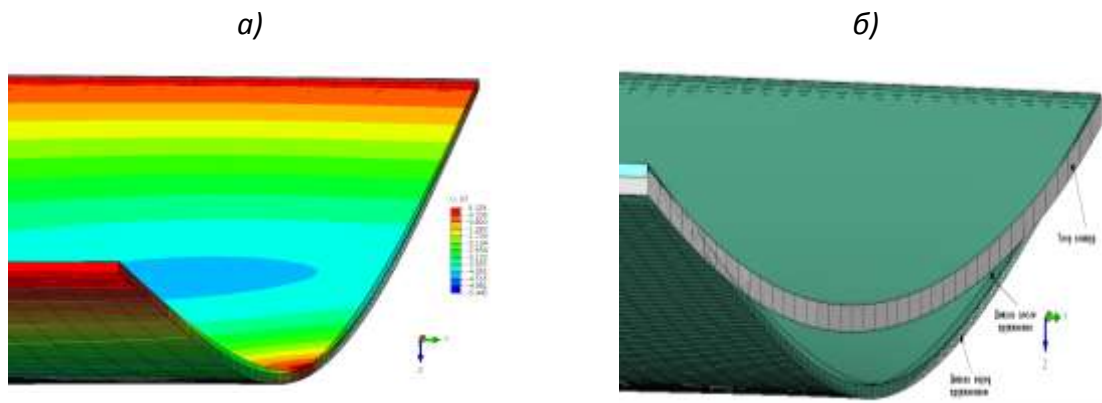


Рис. 3 – Результаты расчетной оценки пружинения в исследуемых заготовках при моделировании процесса формообразования:  
а – максимальная деформация заготовки во время приложения нагрузки;  
б – общая схема пружинения заготовки

Для оценки усилий деформации (давления в автоклаве -  $P_{\phi}$ ) были использованы данные по пластическим свойствам заготовок (таблица 1) из листов сплава В95оч в недостаренном состоянии (с повышенными пластическими свойствами при сниженной прочности) в зависимости от температуры формообразования ( $T_{\phi}$ ), которая определяется температурными режимами термообработки детали в зависимости от марки сплава и с учетом скорости деформации заготовки.



Упругие свойства листов из сплава В95оч

Полуфабрикат	Лист из сплава В95оч				
Направление вырезки образца	Поперечное				
Температура испытания, °С	20	100	125	150	200
$E$ , ГПа	68	64	61	58	52
$E_{сж}$ , ГПа	70	65,5	62	59,5	53,5
$G$ , ГПа	-	-	-	-	-
$\mu$	0,33	-	0,35	-	0,38

По результатам моделирования процесса нагружения была спроектирована и изготовлена матрица из сплава Д16 для автоклавного формообразования для изготовления детали (фрагмента обшивки крыла из листов сплава В95оч).



Рис. 4 – Технологическая матрица для изготовления фрагмента верхней обшивки крыла



Рис. 5 – Плоская фрезерованная заготовка из листа В95оч для изготовления фрагмента верхней обшивки крыла



Рис. 6 – «Вакуумный мешок» с подготовленной к загрузке в автоклав заготовки из листа В95оч, размещенной на матрице



Рис. 7 – Загрузка «вакуумного мешка» в автоклав

Проведены экспериментальные работы по формообразованию деталей с деформацией до  $\sim 1,5\%$ , изготовленных из листовых заготовок сплава В95очТ2 толщиной 6 мм и габаритными размерами 1500x2000 мм (рисунок 8). Полученные детали имеют сложную конфигурацию, содержащую элементы двойной кривизны.



Рис. 8 – Формообразованная деталь из листа сплава В95очТ2, установленная на технологическую матрицу

Замеры электропроводимости по поверхности формообразованной детали и результаты определения механических характеристик на образцах, вырезанных из детали, показывают, что в процессе автоклавного достаривания достигается требуемый уровень характеристик для листовых полуфабрикатов из сплава В95очТ2 (таблица 2).

Контроль геометрических параметров детали проводили с помощью лазерного трекера Absolute Tracker AT 960 фирмы LEICA с оценкой отклонений от электронной модели, показал, что рабочий контур формообразованной детали соответствует теоретическому контуру 3-D модели.

Механические характеристики исходной заготовки в недостаренном состоянии и формообразованных фрагментов из листов сплава В95оч в состоянии термообработки Т2

Материал	Термическая обработка	Механические свойства			Удельная электропроводимость $1/\rho$ , МСм/м
		$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	
Исходная заготовка	Недостаренное состояние	480-500	420-435	13,7-14,6	-
Фрагмент 1	Т2	520-530	465-470	11,2-13,2	21,1-21,4
Фрагмент 2		540-545	490-490	10,2-10,3	21,0-21,2
Фрагмент 3		555-560	490-505	9,8-10,2	21,1-21,5
Лист из сплава В95очТ2 толщиной 6 мм (требования НД)		$\geq 500$	$\geq 420$	$\geq 8,0$	$\geq 21,0$

### Выводы:

1. При изготовлении ответственных авиационных деталей сложной конфигурации перспективным является применение способа автоклавного формообразования для получения однородности характеристик по всей детали.

2. Компьютерное моделирование автоклавного процесса позволяет многократно сократить время на разработку технологии и выбор технологических параметров с учетом пружинения заготовок после формообразования.

3. Автоклавный способ формообразования деталей сложной конфигурации, в том числе с двойной кривизной, из листов сплава В95оч позволяет изготавливать деталь за один цикл, совмещая процесс формообразования с достариванием до состояния термообработки Т2. Охлаждение с печью сопровождается снижением внутренних термических напряжений и снижением пластических упругих остаточных деформаций.

## Литература

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. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. *Алюминиевые сплавы. Справочное руководство в 6-ти томах*. Под ред. И.Н. Фридляндера, В.И. Добаткина, В.А. Ливанова, Ф.И. Квасова, А.Ф. Белова, Р.Е. Шалина. /М.: Металлургия, 2-ое изд. 1983 – 1986 гг.
3. Каблов Е.Н. О настоящем и будущем ВИАМ и отечественного материаловедения: интервью // *Российская академия наук*. 2015. 19 января. С. 10–15.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения - основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект & Технологии*. 2016. №2. С. 41–46.
5. Tolga Dursun, Costas Soutis. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys // *Materials and Design*. 2014. P. 862–871.
6. Paulo Roberto Costa Junior, Carlos de Moura Neto, Darrell A. Wade. Evaluation of a 7050-TAF Aluminum Alloy Submitted to Creep Age Forming // *Materials Research*. 2014. 17(3). 603-611. DOI: 10.1590/S1516-14392014005000051.
7. Inforzato DJ, Costa Junior PR, Fernandez FF, Travessa DN. Creep-age forming of AA7475 aluminum panels for aircraft lower wing skin application // *Materials Research*. 2012. № 15(4). P. 596-602. DOI: 10.1590/S1516-14392012005000080.
8. Andrew Levers. Broughton: From Wellington Bombers to the A380 // *The Newcomen Society for the Study of the History of Engineering & Technology*. 2010. Vol. 80, № 1. P.55–79. DOI: 10.1179/175812109X12547332071308.

9. Баскаков С.Т. Исследование пружинения листового материала при операциях обтяжки // Труды института № 379. НИАТ. с. 1-15.

10. Веричев С.Н., Раевская Г.А., Шелков В.С. Автоматизация проектирования рабочего контура оснастки для формообразования монолитных панелей в режиме ползучести // Самолето- и вертолетостроение. С. 1–2.

11. Братухин А.Г. Современные технологии авиастроения // Коллектив авторов. Под ред. А.Г. Братухина, Ю.Л. Иванова. – М.: Машиностроение, 1999. – 832 с.

12. Малинин Н.Н. Прикладная теория пластичности и ползучести/ Н.Н. Малинин. – М.: Машиностроение, 1975. – 400 с.

13. Шевнюк Ю.В., Верина Т.А. Теоретические и экспериментальные исследования горячей штамповки листовых деталей // Труды института № 365. НИАТ. С. 1–20.

14. 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.

15. Огурцов П.С., Соловьев В.А., Сенаторова О.Г., Шестов В.В., Антипов В.В. Исследования процесса автоклавного формообразования крыльевых панелей самолетов из высокопрочных алюминиевых сплавов в состоянии ползучести // Сб. докладов международной научно-технической конференции «Развитие фундаментальных основ материаловедения легких сплавов и композиционных материалов на их основе для создания изделий аэрокосмической и атомной техники», посвященной 100-летию со дня рождения академика И.Н. Фридляндера, М., ВИАМ, 24-25 сентября 2013, с. 21.

16. Курс М.Г. Прогнозирование прочностных свойств обшивки ЛА из деформируемого алюминиевого сплава В95о.ч.-Т2 с применением интегрального коэффициента коррозионного разрушения. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №5. Ст.11. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-101-109.

17. Нечайкина Т.А., Блинова Н.Е., Иванов А.Л., Козлова О.Ю., Кожекин А.Е. Исследование влияния режимов гомогенизации и закалки на структуру и механические свойства раскатных колец из сплава В95о.ч.-Т2 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №10. Ст.04. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-27-36.

18. Мосиук В.Н., Ворвуть С.В., Томчани О.В. Дифференциальное вакуумное формование как усовершенствованная технология вакуумного формования. // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4. С. 37–41. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-37-41.

19. Огурцов П.С., Соловьев В.А., Сенаторова О.Г., Шестов В.В., Антипов В.В. Исследования процесса автоклавного формообразования крыльевых панелей самолетов из высокопрочных алюминиевых сплавов в состоянии ползучести // Сб. докладов международной научно-технической конференции «Развитие фундаментальных основ материаловедения легких сплавов и композиционных материалов на их основе для создания изделий аэрокосмической и атомной техники», посвященной 100-летию со дня рождения академика И.Н. Фридляндера, М., ВИАМ, 24-25 сентября 2013, с. 21.

УДК 621.791.1:691.77.001.5

## **Сварка в твердой фазе сплавов систем Al-Mg-Sc и Al-Cu-Li в одноименном и разноименном сочетании**

Пантелеев М.Д.<sup>1</sup>; Скупов А.А.<sup>1</sup>;

Свиридов А.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Белозор В.Е.<sup>2</sup>

weld\_lab @viam.ru, belozor.vlad@mail.ru

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (Национальный исследовательский университет)». Москва

### **Аннотация:**

*Исследованы сварные соединения выполненные сваркой трением с перемешиванием алюминиевых сплавов В-1579, АМгб и В-1469 в одноименном и разноименном сочетании. Определены механические характеристики сварных соединений. Установлено влияние расположения заготовок (стороны набегания и отставания) относительно направления вращения инструмента*

*Показана возможность соединения разноименного сочетания сплавов В-1579, АМгб и В-1469 с прочностью не менее 0,9 от прочности основного металла.*

### **Ключевые слова:**

*алюминий-литиевый сплав В-1469, алюминиевый сплав В-1579, АМгб, сварка трением с перемешиванием, микроструктура, микротвердость, механические свойства.*

## Введение

Современные требования к созданию изделий авиационно-космической техники предполагают применение материалов с повышенными по сравнению с традиционными сплавами удельными и эксплуатационными характеристиками. Такими материалами являются алюминий-литиевые сплавы, обладающие наилучшим комплексом механических и эксплуатационных характеристик, позволяющих конкурировать с традиционными алюминиевыми сплавами и полимерными композиционными материалами [1, 2]. Помимо значительного выигрыша в весе, эти сплавы обладают более высокими прочностью, жесткостью и удельными характеристиками. Однако они характеризуются повышенной склонностью к образованию горячих трещин, пористости и значительным разупрочнением под воздействием термического цикла сварки плавлением [3].

К перспективным материалам относится также разработанный во ФГУП «ВИАМ» термически неупрочняемый сплав системы Al-Mg-Sc В-1579 [4]. Этот материал, сохранив такие основные достоинства аналогичных сплавов без скандия как высокую коррозионную стойкость, возможность получения сварных соединений, обладающих прочностью близкой к основному металлу без последующей термической обработки, существенно превосходят их по механическим свойствам.

При создании современных высокоэффективных сварных конструкций, в которых рационально используются определенные преимущества каждого материала, возникает необходимость сваривать разноименные алюминиевые сплавы [5]. Вопрос создания равнопрочного сварного соединения таких материалов в интегрированных деталях и сложных конструкциях относится к числу наиболее проблемных. Известно, что сварка плавлением разноименных сочетаний материалов сопряжена с рядом сложностей. Так, например, при соединении алюминиевых сплавов систем Al-Cu и Al-Mg химический состав сварного шва усложняется. В некоторых зонах образуется композиция



легирования с таким соотношением содержания меди и магния, а также примесей химических элементов, при которой значительно повышается склонность к образованию горячих трещин. Поэтому для решения подобных задач необходимы способы сварки, в которых формирование шва происходит без образования жидкой фазы. Отсутствие расплавления позволяет избежать образования пор и трещин, обеспечить возможность соединения трудносвариваемых плавлением материалов, в том числе и в разнородном сочетании. А применительно к алюминиевым сплавам, наиболее целесообразно применение процесса сварки трением с перемешиванием (СТП). По сравнению классическими способами сварки плавлением, СТП обеспечивает малое тепловложение и, соответственно, меньшее структурно-фазовое изменение в зоне термического влияния (ЗТВ), меньшее разупрочнение термоупрочняемых алюминиевых сплавов, а также малые остаточные напряжения и деформации [6–10].

Технико-экономические преимущества процесса СТП делают его высокоэффективным для получения неразъемных соединений интегральных конструкций из высокопрочных алюминий-литиевых сплавов в одноименном и разноименном сочетании.

Использование процесса СТП применительно к соединению разноименных алюминиевых сплавов ведет к интенсивному перемешиванию пластифицированного металла в ограниченном пространстве при избыточном давлении, что способствует формированию субдендритной структуры ядра шва, состоящей из однородных и частично перемешанных слоев свариваемых сплавов, а также ЗТМВ, содержащей одновременно протяженные вытянутые относительно направления перемещения инструмента зерна и мелкие рекристаллизованные равноосные зерна. Измельчение зерен, увеличение объемной доли их границ и дробление интерметаллидных фаз в металле швов, выполненных способом СТП на разноименных алюминиевых сплавах, позволяют получить более высокие

значения временного сопротивления сварных соединений, чем при сварке плавлением [11].

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 10.7 Ресурсосберегающие технологии сварки в твердой фазе трудносвариваемых конструкционных и функциональных материалов («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [12].

### Материалы и методы

Исследования проводились на листовых полуфабрикатах высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469 и алюминиевых сплавов В-1579 и АМг6 толщиной 2 мм. Сварка проводилась в следующих сочетаниях: В-1469+В-1579, В-1469+АМг6, В-1579+АМг6. Методы исследования и геометрические размеры образцов для определения механических характеристик ( $\sigma_b$ ,  $\alpha$ , КСЧ) сварных соединений соответствуют ГОСТ 6996-66.

Исследования микроструктуры сварных соединений проводилось на инвертированном оптическом микроскопе Leica DM IRM с программно-аппаратным комплексом обработки изображения «Image Expert Pro3х».

Для СТП использовался инструмент производства АО «ВНИИАЛМАЗ» с характерной геометрией поверхности (рис. 1а), определяющей условия деформации и перемешивания (рис. 1б.)

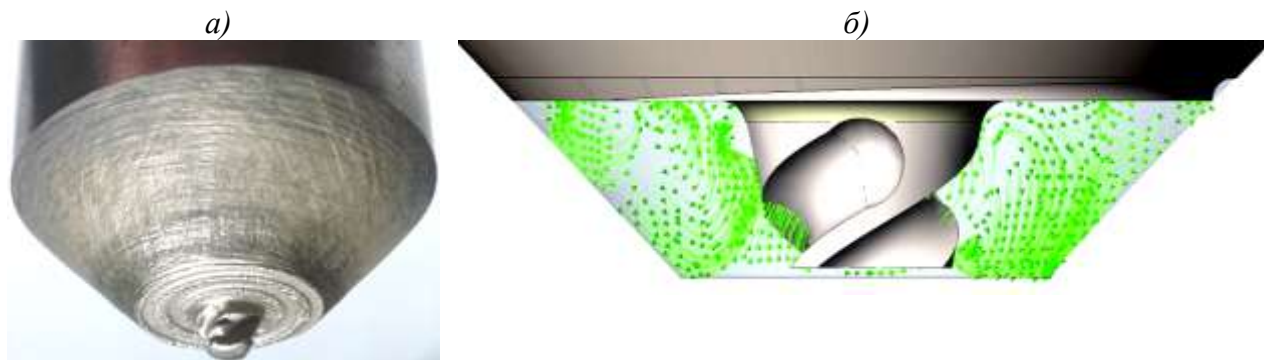


Рис. 1 – Сложнопрофильный инструмент для сварки трением с перемешиванием листового материала (а) и моделирование воздействия инструмента на свариваемый материал (б) [13]

Инструменты для СТП алюминиевых сплавов АО «ВНИИАЛМАЗ» отличаются развитой поверхностью наконечника, имеющей спиральные канавки и насечки, образующие сложнопрофильный «шнек». Важно отметить, что геометрия наконечника типа «шнек» оптимально работает только при вращении в одну сторону, что необходимо учитывать при сварке разноименных сочетаний материалов.

### **Результаты**

В связи с асимметрией процесса СТП, в поперечном сечении сварных соединений принято различать сторону «набегания» (сторону «захвата»), где направление линейной скорости вращения инструмента совпадает с направлением скорости сварки, и противоположную сторону – «отставания» (сторона «приема»), т.е. металл со стороны «отставания» переносится на сторону «набегания». В работе [14] исследовано распределение температуры у края заплечика инструмента при СТП разноименных алюминиевых сплавов и показано, что более низкий уровень разупрочнения металла при СТП разноименных алюминиевых сплавов обусловлен меньшим нагревом металла со стороны термоупрочняемого сплава. Исследование влияния скорости сварки, частоты вращения инструмента и расположения полуфабриката относительно направления вращения инструмента на прочность и пластичность сварных соединений показало, что для достижения более высокой прочности в соединениях сплава В-1469 со сплавами системы Al-Mg, его следует располагать со стороны отставания (таблица 1).

Сварные соединения одноименных сочетаний сплавов АМг6 и В-1579 характеризуются высоким уровнем прочности – до 0,95 от прочности основного металла. Соединения высокопрочного термически упрочняемого сплава В-1469 обеспечивают прочность 0,8 от основного металла при высоких показателях пластичности.

Механические свойства сварных соединений разноименных сочетаний  
алюминиевых сплавов

Свариваемое сочетание материалов*	Механические свойства сварных соединений			
	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_B$ св.соед./ $\sigma_B$ осн. мет.	$\alpha$ , град	$KCU_{\text{сред.}}$ , кДж/м <sup>2</sup>
В-1469	440	0,8	90	280
В-1579	380	0,95	120	250
АМг6	340	0,95	125	180
В-1579 + В-1469	360	0,9	140	260
АМг6 + В-1469	345	0,98	130	220
В-1579 + АМг6	325	0,94	180	200

\*Первым указан сплав, расположенный со стороны «набегания».

Структура сварных соединений разноименных сочетаний алюминий-литиевого сплава В-1469 со сплавами В-1579 и АМг6 характеризуется интенсивным перемешиванием материала с более четко выраженным ядром сварного шва, имеющим мелкозернистую равноосную структуру (рис. 1 и 3).

Структура переходной зоны, формирующаяся при сварке разноименных сочетаний сплавов, значительно различается. Со стороны «набегания» инструмента деформирующее воздействие больше, чем со стороны его выхода, поэтому менее пластичный материал располагают со стороны «набегания».

Соединение сплавов В-1579 и АМг6 формируется без образования характерной «луковичной» структуры в ядре шва, наблюдается четкие границы соединения несмотря на высокие обороты инструмента (рис. 2).

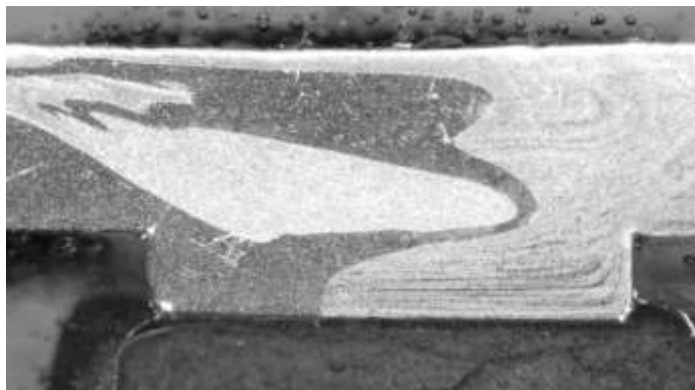


Рис. 1 – Структура сварного соединения сплавов В-1469 и В-1579

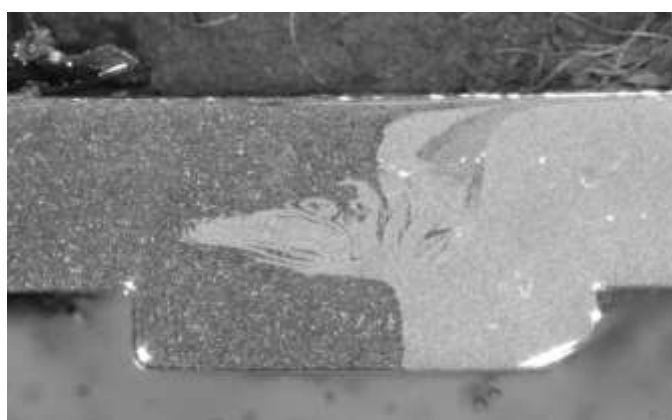


Рис. 2 – Структура сварного соединения сплавов В-1579 и АМг6

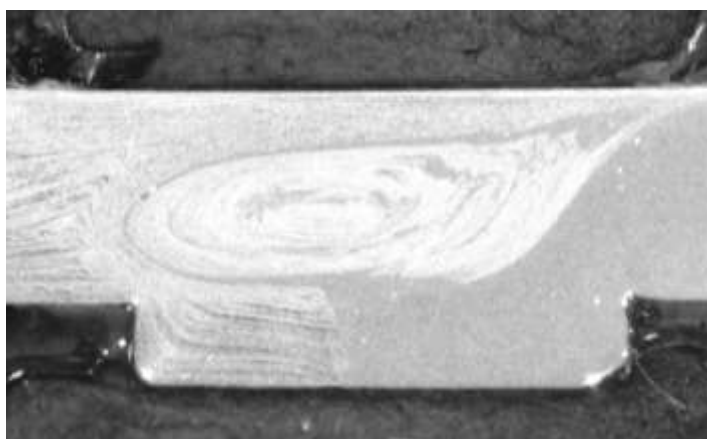


Рис. 3 – Структура сварного соединения сплавов В-1469 и АМг6

При сварке сплавов В-1579 и АМг6 существенной разницы в распределении микротвердости не наблюдается, поскольку сплавы сваривались в состоянии после отжига.

Необходимо отметить, что в процессе эксплуатации сварные конструкции могут вступать в контакт с агрессивной средой, для оценки работоспособности и возможности применения сварного соединения, исследуемых сочетаний сплавов и технологии их соединения, важна его коррозионная стойкость. В работе [15] было показано, что сварные соединения сплавов систем Al-Cu и Al-Mg, выполненных СТП в разноименном сочетании, показали высокие результаты при испытаниях на коррозию под напряжением, общую, межкристаллитную и расслаивающую коррозию. Несмотря на эти положительные результаты, коррозионная стойкость сварных соединений разноименных сплавов систем Al-Mg-Sc и Al-Cu-Li требует дополнительного исследования.

### **Выводы**

1. Использование сварки трением с перемешиванием позволяет получать сварные соединения сочетания сплавов систем Al-Cu-Li и Al-Mg с высокими значениями прочности (не менее 0,9 от наименее прочного сплава) и пластичности.

2. При сварке трением с перемешиванием разноименных сочетаний имеет решающее значение расположение заготовок относительно направления вращения инструмента, поскольку оно оказывает влияние на деформационные условия ведения процесса.

3. Дальнейшие исследования сварных соединений сплавов систем Al-Cu-Li и Al-Mg будет направлены на определение их коррозионной стойкости в условиях натуральных и ускоренных испытаний.

### **Литература**

1. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Жегина И.П., Иода Е.Н., Лоскутов В.М. Особенности и перспективы сварки алюминий-литиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2002. №4. С. 3–12.

2. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии, 2017. №5. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.

3. Дриц А.М. и Овчинников В.В. Результаты исследований свариваемости высокопрочных сплавов системы Al-Cu-Li-Mg, легированных серебром, скандием и цирконием // Технология легких сплавов, 2011. №1. С. 29–38.

4. Рябов Д.К., Вахромов Р.О., Иванова А.О. Влияние малых добавок элементов с высокой растворимостью в алюминии на микроструктуру слитков и холоднокатаных листов из сплава системы Al-Mg-Sc // Труды ВИАМ: электрон. науч. - технич. журн., 2015. №9. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-5-5.

5. Лукин В.И., Оспенникова О.Г., Иода Е.Н., Пантелеев М.Д. Сварка алюминиевых сплавов в авиакосмической промышленности // Сварка и диагностика, 2013. №2. С. 47–52.

6. Лукин В.И., Иода Е.Н., Пантелеев М.Д., Скупов А.А., Фомина М.А., Овчинников В.В., Малов В.В. Влияние шероховатости поверхности швов, выполненных СТП, на усталостные характеристики сварных соединений сплавов В-1461 и В-1469 // Сварочное производство, 2017. №3. С. 18–24.

7. Lukin V.I., Ioda E.N., Skupov A.A., Ovchinnikov V.V. Friction stir welding of V-1461 and V-1469 high strength aluminium–lithium alloys // Welding International, 2016. Vol. 30. No.7. P.552–556.

8. Освоение сварки трением с перемешиванием применительно к конструкции крыла самолета /Пантелеев М.Д., Лукин В.И., Саморуков М.Л., Скупов А.А./ В сборнике: Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья — основа инновационного развития экономики России. Сборник докладов II Международной научно-технической конференции

(посвящается 85-летию со дня основания ФГУП «ВИАМ» - ведущего материаловедческого центра страны). 2017. С. 22.

9. Лазерная сварка перспективных алюминиевых и алюминий-литиевых сплавов /Скупов А.А., Лукин В.И., Пантелеев М.Д., Гриднев Ю.М./ В сборнике: Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники. Сборник трудов III Всероссийской научно-технической конференции. 2017. С. 11.

10. V. I. Lukin, E. N. Ioda, A. A. Skupov, M. D. Panteleev, V. V. Ovchinnikov and D. V. Malov Effect of the surface roughness of friction stir welded joints on the fatigue characteristics of welded joints in V-1461 and V-1469 aluminium–lithium alloys. // *Welding International*. 2017. Т.31. №12. С. 974–978.

11. Бакрадзе М.М., Пантелеев М.Д., Скупов А.А., к.т.н. Клочков Г.Г., д.т.н. Щербаков А.В., Белозор В.Е. Сварка трением с перемешиванием разноименного сочетания алюминий-литиевых и алюминиевых сплавов систем Al-Cu-Li и Al-Mg. // *Технология легких сплавов*. 2018. №4. С. 78-84

12. 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.

13. Бойцов А.Г., Курицын Д.Н., Денисов Л.В. Оптимизация формы и технология изготовления сложнопровольного инструмента для сварки трением с перемешиванием // В сборнике: ИНЖИНИРИНГ ТЕХНО 2014 сборник трудов II Международной научно-практической конференции: в 2 томах. Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., 2014. С. 146–154.

14. Штрикман М.М., Филатов А.А., Гельман А.А., Бер Л.Б. Особенности формирования соединения из разнородных алюминиевых сплавов Д19 и 1420 при фрикционной сварке линейных швов // *Сварочное производство*, 2005. №1. С 15–21.



15. Половцев В.А., Штрикман М.М., Шилло Г.В., Макаров Н.В., Барабохин Н.С., Силис В.Э., Загребев П.В. Служебные характеристики соединений алюминиевых сплавов 1201 и АМг6, выполненных фрикционной сваркой // Технология машиностроения, 2006. №4. С. 30–34.

УДК 669.295:620.175

## **Исследование свойств титановых сплавов при кручении и оценка эффективности их применения в качестве упругих элементов**

Гавзе А.Л.<sup>1</sup>, к.т.н.; Чусов С.Ю.<sup>1</sup>;

Андреева О.В.<sup>2</sup>, к.т.н.

n42@niistali.ru, a123123@mail.ru

<sup>1</sup>АО «НИИ стали», г. Москва

<sup>2</sup>НИТУ «МИСиС» г. Москва,

### ***Аннотация:***

*Проведено исследование механических характеристик титановых сплавов при статическом и циклическом кручении с целью выбора режимов термической обработки, объёмного и поверхностного деформационного упрочнения упругих элементов типа торсионных валов. Предложена схема упрочнения деталей. Представлен расчетный анализ эффективности использования титановых торсионов взамен равнопрочных стальных.*

### ***Ключевые слова:***

*упругие элементы, титановые сплавы, термическая обработка, деформационное упрочнение, расчёт эффективности.*

В настоящее время высокопрочные титановые сплавы в силу таких особенностей их физико-химических свойств как высокая удельная прочность, коррозионная стойкость в атмосфере, морской воде и ряде агрессивных сред, пониженные модули упругости, теплопрочность, немагнитность, удовлетворительная технологичность с успехом применяются в ряде отраслей современной техники для изготовления цилиндрических, конических и тарельчатых пружин. Определённый интерес вызывает рассмотрение возможности применения титановых сплавов для таких упругих элементов как торсионы подвески транспортных машин и других машиностроительных агрегатов и устройств.

Для экспериментальных исследований образцы для определения механических характеристик при статическом и циклическом кручении изготавливались в соответствии с ГОСТ 3565-80 и ГОСТ 25.502-79 из горячекатаных прутков сплавов ВТ3-1 и ВТ22 (ОСТ1-90173-75). Механические свойства образцов ( $D=18$  мм,  $L=90$  мм) при статическом кручении: условные пределы прочности, текучести, пропорциональности и максимального остаточного сдвига после различных режимов термической обработки приведены в табл.1. Результаты испытаний показали, что повышение температуры закалки сплава ВТ 3-1 выше  $880$  °С и сплава ВТ22 выше  $740$  °С приводит к снижению предельной пластичности (максимального остаточного сдвига  $\gamma_{\max}$ ), а также к изменению характера разрушения образцов от разрушения от касательных напряжений (поверхность разрушения расположена перпендикулярно оси образца), к разрушению от растягивающих нормальных напряжений (поверхность разрушения проходит по винтовой поверхности). Последнее указывает на неоднородность структурного состояния сплавов, предположительно вызванного ориентированным выделением фазовых составляющих, связанным с текстурой прокатки. В связи с указанным обстоятельством

дальнейшие исследования проводили на образцах с пониженной температурой закалки.

Таблица 1

Сплав	Режим термической обработки			Механические свойства при кручении			
	закалка °С	старение		$\tau_{пц}$	$\tau_{03}$	$\tau_{пц}$	$\gamma_{max}$
		°С	время, ч				
ВТ 3-1	850	550	4	1058	833	706	22,5
	880	550	4	1137	853	725	18,1
	900	550	4	1147	853	755	14,7
	920	600	4	1127	853	755	15,5
ВТ22	720	480	8	1147	882	764	20,6
	740	480	8	1235	960	813	14,4
	760	480	8	1264	990	882	13,4
	780	480	8	1225	970	823	8,3

Основными способами повышения рабочих характеристик упругих элементов являются объёмное деформационное упрочнение – заневоливание, повышающее сопротивление малым пластическим деформациям, и поверхностная пластическая деформация (ППД), создаваемая обкатыванием (накатыванием) рабочих поверхностей роликами, обработкой дробью, виброгалтовкой и т.п., повышающая сопротивление усталости.

Оценено отдельное и совместное влияние указанных способов упрочнения на механические свойства и характеристики сопротивления усталости исследуемых сплавов.

Интенсивность упрочнения при заневоливании определяли коэффициентом заневоливания:  $K = \frac{\varphi_{пц}}{\varphi_{зан}}$ ; где  $\varphi_{пц}$ -угол закручивания, соответствующий пределу пропорциональности ( $\tau_{пц}$ ) неупрочнённых образцов,  $\varphi_{зан}$  – угол закручивания при заневоливании. Эффективность повышения упругих характеристик оценивали влиянием коэффициента K на величину  $\tau_{пц}$  упрочнённого образца. Кроме того, определяли влияние заневоливания на величину максимального остаточного сдвига ( $\gamma_{max}$ )

(табл.2). Испытания показали возможность повышения  $\tau_{\text{пц}}$  при заневоливании до 35-40% (при  $K=0,4$ ). При этом следует отметить, что с увеличением  $K$  заметно уменьшается максимальная пластичность сплавов при кручении-  $\gamma_{\text{max}}$ .

Таблица 2

Сплав	Режим термо-обработки	Коэффициент $K$	Механические свойства после заневоливания			
			$\tau_{03}$	$\tau_{\text{пц}}^{\text{зан}}$	$\frac{\tau_{\text{пц}}^{\text{зан}}}{\tau_{\text{пц}}} \times 100,$	$\gamma_{\text{max}}$
			МПа		%	%
BT 3-1	Закалка 850 °С, старение 550 °С, 4 ч	1,0	833	706	100	22,5
		0,6	902	872	123	18,0
		0,5	950	931	132	16,0
		0,4	1000	980	139	15,0
	Закалка 880 °С, старение 550 °С, 4 ч	1,0	853	725	100	19,6
		0,6	1009	970	134	15,2
		0,5	1039	1009	139	14,3
		0,4	1058	1039	143	13,6
BT22	Закалка 720 °С, старение 480 °С, 8 ч	1,0	882	764	100	20,6
		0,6	960	882	115	16,6
		0,5	1019	960	125	15,4
		0,4	1058	1039	135	13,4
	Закалка 740 °С, старение 480 °С, 8 ч	1,0	960	813	100	14,4
		0,6	1029	1000	123	11,5
		0,5	1078	1049	129	10,2
		0,4	1098	1076	133	9,5

Повышение  $\tau_{\text{пц}}$  происходит в результате взаимодействия деформационного упрочнения и возникающих ориентированных остаточных напряжений [1]. Для определения доли каждой из составляющих провели их графическое разделение на диаграмме истинных напряжений, построенной по формуле Людвиг Надаи [1, 2]:

$$\tau_{\text{пц}}^{\text{зан}} = \tau_{\text{пц}} + \Delta\tau_{\text{пц}}^{\text{зан}} + \tau_{\text{ост}},$$

где:  $\Delta\tau_{\text{пц}}^{\text{зан}}$  – прирост предела пропорциональности, достигаемый за счёт деформационного упрочнения;  $\tau_{\text{ост}}$  – остаточные касательные напряжения, увеличивающие предел пропорциональности.

В результате проведенного исследования установлено, что основной вклад в повышение  $\tau_{\text{пц}}^{\text{зан}}$  обоих сплавов (к сплаву BT3-1 это относится в большей степени) вносят остаточные напряжения (табл. 3).

Таблица 3

Сплав, режим т/о	К	$\tau_{\text{пц}}^{\text{зан}}$	$\frac{\tau_{\text{пц}}^{\text{зан}}}{\tau_{\text{пц}}} \times 100$	$\tau_{\text{ост}}$	$\frac{\tau_{\text{ост}}}{\tau_{\text{пц}}} \times 100$	$\Delta\tau_{\text{пц}}^{\text{зан}}$	$\frac{\Delta\tau_{\text{пц}}^{\text{зан}}}{\tau_{\text{пц}}} \times 100$
		МПа	%	МПа	%	МПа	%
BT3-1, Закалка 880 °С, старение 550 °С, 4ч	1,0	725	100	-	-	-	-
	0,7	921	127	190	26,2	5,9	0,8
	0,6	970	134	229	31,6	6,9	0,9
	0,5	1009	139	269	37,2	14,7	2,0
BT22 Закалка 740 °С, старение 480 °С, 8ч	1,0	813	100	-	-	-	-
	0,7	960	118	85	10,5	60,8	7,5
	0,6	1000	123	113	13,9	73,5	9,0
	0,5	1049	129	154	18,9	81,3	10,0
	0,4	1078	133	178	22,0	86,2	10,6

Для исследования влияния ППД на упругие свойства и сопротивления усталости титановых сплавов проведены испытания образцов с рабочей частью, обкатанной закалёнными стальными роликами диаметром 58мм с профильным радиусом 5мм. Усилие на ролик ~ 3675 Н, при подаче 0,2 мм/оборот, скорость вращения 150 об/мин. Результаты испытаний, приведенные в табл.4, показали, что ППД обкаткой с усилием 3675 Н заметно уменьшает модуль сдвига  $G^{\text{об}}$  и предел пропорциональности  $\tau_{\text{пц}}^{\text{об}}$  исследуемых сплавов.

Таблица 4

Сплав	Режимы термической обработки,	Модуль сдвига, МПа		Предел пропорциональности, МПа		$\frac{\tau_{\text{пц}} - \tau_{\text{пц}}^{\text{об}}}{\tau_{\text{пц}}} \times 100$
		исходный	после ППД	исходный	после ППД	
		G	$G^{\text{об}}$	$\tau_{\text{пц}}$	$\tau_{\text{пц}}^{\text{об}}$	
BT 3-1	Закалка 850 °С, старение 550 °С, 4ч	45276	44022	706	529	25,0
BT22	Закалка 740 °С, старение 480 °С, 8ч	43022	41650	813	608	25,2

Влияние объёмного (заневоливание) и поверхностного (обкатывание) упрочнения на характеристики сопротивления усталости сплавов исследовали на образцах диаметром 12 мм и длиной рабочей части 120 мм. Испытания проводили при циклическом знакопостоянном кручении с частотой 1000 цикл/мин при  $\tau_{\text{min}}=50$  МПа.

Обкатка образцов роликами значительно повышает долговечность образцов исследованных сплавов. Так, при максимальном напряжении цикла  $\tau_{\max} = 686$  МПа обкатка повышает долговечность образцов из сплава ВТ 3-1 с  $2 \cdot 10^5$  до  $1,5 \cdot 10^6$  а ВТ22 с  $8 \cdot 10^4$  до  $5 \cdot 10^5$ , т.е. в 6-7 раз.

В табл.4 приведены данные, показывающие влияния заневоливания на величину средней долговечности по пяти образцам каждого режима исследуемых сплавов. Отмечено, что заневоливание снижает долговечность образцов обоих сплавов. Наибольшая потеря долговечности происходит при  $K=0,4$ .

Таким образом, обкатка приводит к существенному увеличению долговечности образцов и к падению предела упругого сопротивления, а заневоливание повышает упругие характеристики, но снижает их усталостную долговечность. Например, средняя долговечность образцов из сплава ВТ22, обкатанных роликами с усилием 3675Н после заневоливания с  $K=0,8$ , уменьшается  $\sim$  в 2 раза при испытаниях при знакопостоянном кручении с циклом:  $\tau_{\max}=686$  МПа,  $\tau_{\min}=50$  МПа.

Таблица 5

Влияние заневоливания на величину средней долговечности

Сплав и режим термообработки	$\tau_{\max}$ МПа	Долговечность, цикл при коэффициенте заневоливания K			
		K=1	K=0,6	K=0,5	K=0,4
ВТ 3-1 Закалка 880 °С, старение 550 °С	539	$1,3 \cdot 10^6$	$5,3 \cdot 10^5$	$3,7 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^5$
	735	$1,1 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$
ВТ 3-1 Закалка 880 °С, старение 550 °С	539	$8,9 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$
	735	$8,8 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$
ВТ22 Закалка 750 °С, старение 480 °С	539	$6,8 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$9,2 \cdot 10^4$
	735	$2,3 \cdot 10^5$	$3,7 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$
ВТ22 Закалка 720 °С, старение 480 °С	539	$5,3 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$	$8,8 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^4$
	735	$2,3 \cdot 10^5$	$3,8 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$

Для предотвращения появления остаточной деформации при работе торсионов из титановых сплавов необходимо после их обкатки проводить заневоливание до значений предела пропорциональности, несколько (на 2–4%) превышающих допустимые рабочие напряжения, которые определяются пределом ограниченной выносливости. Для исследованных сплавов он может составить  $\approx 750$  МПа.

Таким образом, изготовленные из высокопрочных титановых сплавов торсионы после термообработки, включающей закалку в воде с температуры вблизи верхней границы  $(\alpha+\beta)$ -области и старение, необходимо подвергнуть деформационному упрочнению по схеме обкатка-заневоливание (ОЗ).

Значительное повышение рабочих напряжений торсионов из двухфазных титановых сплавов можно ожидать при использовании термомеханической обработки с применением деформации кручением при температурах вблизи верхней границы  $(\alpha+\beta)$ -области перед закалкой и старением, аналогичной современной технологии упрочнения стальных торсионных валов подвески военно-гусеничных машин [3,4].

Положительным эффектом применения высокопрочных титановых сплавов для торсионных валов может быть снижение массы деталей и (или) уменьшение жесткости упругой подвески.

Рассмотрим возможность снижения массы и уменьшения жесткости рабочей части торсионного вала за счёт применения титановых сплавов.

Снижение массы рабочей части торсионного вала  $\Delta m$  (%) определяется выражением:

$$\begin{aligned} \Delta m &= \frac{(m_{Cт} - m_{Ti}) \times 100}{m_{Cт}} = \frac{V_{Cт} \times \rho_{Cт} - V_{Ti} \times \rho_{Ti}}{V_{Cт} \times \rho_{Cт}} \times 100 = \\ &= \left[ 1 - \frac{\rho_{Ti}}{\rho_{Cт}} \times \frac{L_{Ti}}{L_{Cт}} \times \left( \frac{d_{Ti}}{d_{Cт}} \right)^2 \right] \times 100; \end{aligned} \quad (1)$$

где:  $m_{Cт}$ ,  $m_{Ti}$  – масса рабочей части стального и титанового торсиона, (кг);

$V_{Cт}$  – объём рабочей части стального торсиона;  $V_{Cт} = \frac{\pi \times d_{Cт}^2}{4} \times L_{Cт}$ , (мм<sup>3</sup>);



$V_{Ti}$  – объём рабочей части титанового торсиона;  $V_{Ti} = \frac{\pi \times d_{Ti}^2}{4} \times L_{Ti}$ , (мм<sup>3</sup>);

$L_{Ст}, L_{Ti}$  – длина рабочей части стального и титанового торсиона, (мм);

$d_{Ст}, d_{Ti}$  – диаметр рабочей части стального и титанового торсиона, (мм);

$\rho_{Ст}, \rho_{Ti}$  – плотность стали и титанового сплава;  $\rho_{Ст} \approx 7.8 \frac{г}{см^3}$  ;

$\rho_{Ti} \approx 4,5 \frac{г}{см^3}$  ;

Уменьшение жесткости рабочей части торсионного вала  $\Delta C$  (%) определяется выражением:

$$\Delta C = \frac{C_{Ст} - C_{Ti}}{C_{Ст}} \times 100 = \left[ 1 - \frac{G_{Ti}}{G_{Ст}} \times \frac{L_{Ст}}{L_{Ti}} \times \left( \frac{d_{Ti}}{d_{Ст}} \right)^4 \right] \times 100 \quad (2)$$

где:  $C_{Ст} = \frac{G_{Ст} \times d_{Ст}^4}{L_{Ст}}$  – жесткость рабочей части стального торсиона;

$C_{Ti} = \frac{G_{Ti} \times d_{Ti}^4}{L_{Ti}}$  – жесткость рабочей части титанового торсиона;

$G_{Ст} = 2100 \text{ МПа}$ ,  $G_{Ti} = 1100 \text{ МПа}$  – модули сдвига стали и титанового сплава.

1. Рассмотрим вариант замены стального торсиона на титановый «равнопрочный» без изменения жёсткости рабочей части ( $C_{Ст} = C_{Ti}$ ).

Из условия «равнопрочности», т.е. сохранения максимально допустимого крутящего момента:

$$M_{Ст}^{max} = \tau_{Ст}^{max} \times W_{Ст} \quad \text{и} \quad M_{Ti}^{max} = \tau_{Ti}^{max} \times W_{Ti};$$

где:  $M_{Ст}^{max}$ ,  $M_{Ti}^{max}$  – максимально допустимые крутящие моменты стального и титанового торсионов;  $\tau_{Ст}^{max}$ ,  $\tau_{Ti}^{max}$  – максимально допустимые касательные напряжения в рабочей части стального и титанового торсионов;  $W_{Ст} = \frac{\pi \times d_{Ст}^3}{16}$ ,  $W_{Ti} = \frac{\pi \times d_{Ti}^3}{16}$  – моменты сопротивления при кручении рабочей части стального и титанового торсионов.

следует:  $M_{Ст}^{max} = M_{Ti}^{max}$  или  $\tau_{Ст}^{max} \times W_{Ст} = \tau_{Ti}^{max} \times W_{Ti}$

$$\text{т.е.: } \tau_{Ст}^{max} \times d_{Ст}^3 = \tau_{Ti}^{max} \times d_{Ti}^3 \quad \text{откуда: } \frac{d_{Ti}}{d_{Ст}} = \sqrt[3]{\frac{\tau_{Ст}^{max}}{\tau_{Ti}^{max}}} \quad (3)$$

Из условия сохранения жёсткости торсионов ( $C_{Ст} = C_{Ti}$ ) следует:

$$\frac{G_{Ст} \times d_{Ст}^4}{L_{Ст}} = \frac{G_{Ti} \times d_{Ti}^4}{L_{Ti}}; \quad \text{откуда: } \frac{L_{Ti}}{L_{Ст}} = \frac{G_{Ti}}{G_{Ст}} \times \left(\frac{d_{Ti}}{d_{Ст}}\right)^4 \quad (4)$$

Подставляя в выражение (1) выражения (3) и (4) получаем:

$$\Delta m = \left[ 1 - \frac{\rho_{Ti}}{\rho_{Ст}} \times \frac{G_{Ti}}{G_{Ст}} \times \left(\frac{\tau_{Ст}^{max}}{\tau_{Ti}^{max}}\right)^{\frac{4}{3}} \times \left(\frac{\tau_{Ст}^{max}}{\tau_{Ti}^{max}}\right)^{\frac{2}{3}} \right] \times 100; \quad \text{окончательно:}$$

$$\Delta m = \left[ 1 - 0,29 \times \left(\frac{\tau_{Ст}^{max}}{\tau_{Ti}^{max}}\right)^2 \right] \times 100 \quad (5)$$

2. Рассмотрим вариант замены стального торсиона на титановый «равнопрочный» без изменения длины рабочей части

$$L_{Ст} = L_{Ti}. \quad (6)$$

Подставляя в выражение (1) и (2) выражения (3) и (6) получаем:

$$\Delta m = \left[ 1 - \frac{\rho_{Ti}}{\rho_{Ст}} \times \left(\frac{\tau_{Ст}^{max}}{\tau_{Ti}^{max}}\right)^{\frac{2}{3}} \right] \times 100 = \left[ 1 - 0,577 \times \left(\frac{\tau_{Ст}^{max}}{\tau_{Ti}^{max}}\right)^{\frac{2}{3}} \right] \times 100 \quad (7)$$

$$\Delta C = \left[ 1 - \frac{G_{Ti}}{G_{Ст}} \times \left(\frac{d_{Ti}}{d_{Ст}}\right)^4 \right] \times 100 = \left[ 1 - 0,5 \times \left(\frac{\tau_{Ст}^{max}}{\tau_{Ti}^{max}}\right)^{\frac{4}{3}} \right] \times 100 \quad (8)$$

На основании полученных соотношений (5,7 и 8) построены кривые изменения массы и жёсткости при замене стальных торсионов с различным уровнем рабочих напряжений на титановые в зависимости от допустимых рабочих напряжений титановых валов для двух вариантов: 1 – сохранения жесткости (рис. 1); 2 – сохранения рабочей длины (рис. 2, 3).

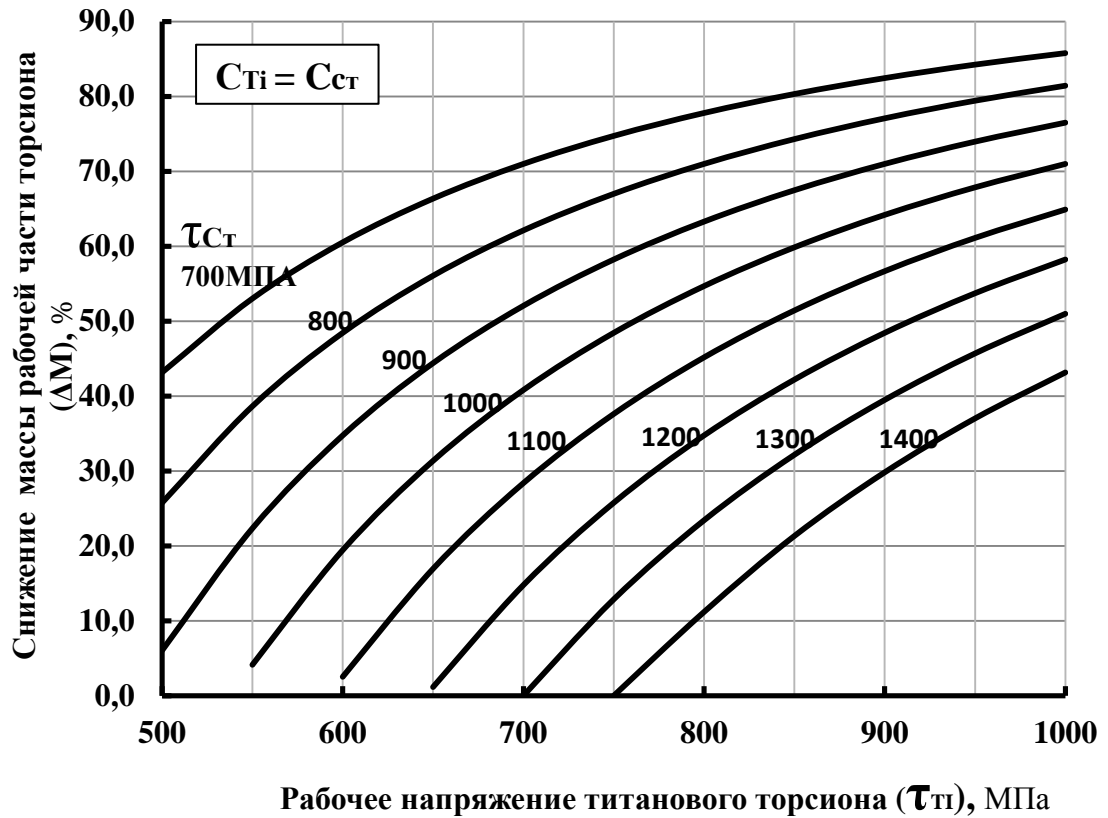


Рис. 1 – Снижение массы рабочей части торсиона при замене стальных деталей на детали из титановых сплавов при сохранении жёсткости валов

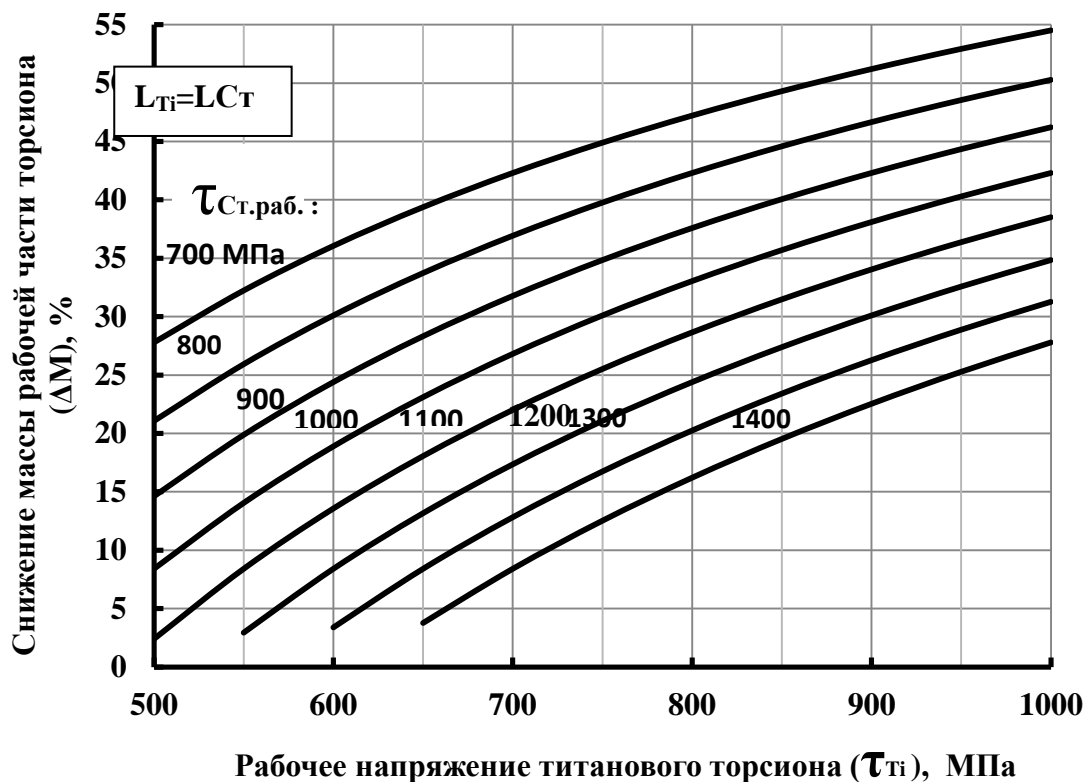


Рис. 2 – Снижение массы рабочей части торсиона при замене стальных деталей на детали из титановых сплавов при сохранении длины валов

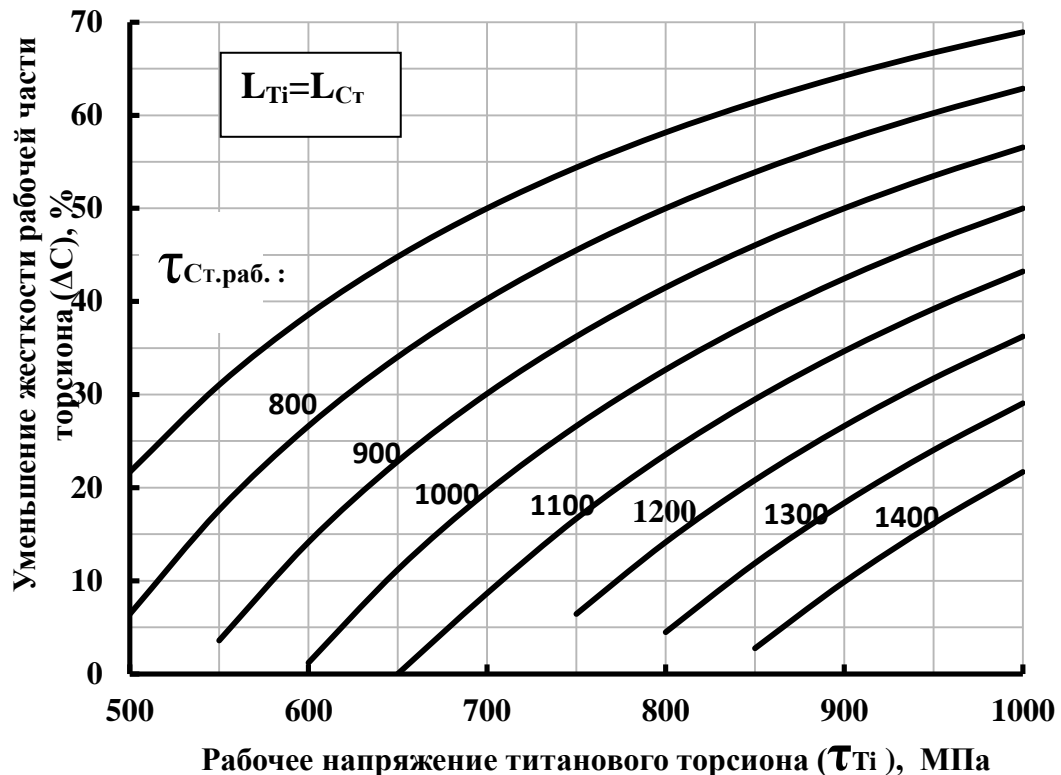


Рис. 3 – Уменьшение жёсткости рабочей части торсиона при замене стальных деталей на детали из титановых сплавов при сохранении длины валов

## Выводы

1. Проведено исследование механических характеристик титановых сплавов при статическом и циклическом кручении с целью выбора режимов термической обработки, объёмного и поверхностного деформационного упрочнения упругих элементов типа торсионных валов.

2. Предложена схема упрочнения деталей. Изготовленные из высокопрочных титановых сплавов торсионы после термообработки, включающей закалку в воде с температуры вблизи верхней границы  $(\alpha+\beta)$ -области и старение, необходимо подвергнуть деформационному упрочнению по схеме обкатка-запеволивание (ОЗ).

3. Представлен расчетный анализ эффективности использования титановых торсионов взамен равнопрочных стальных в зависимости от допустимых рабочих напряжений титановых валов для двух вариантов: 1. – сохранения жесткости; 2. – сохранения рабочей длины валов.

## Литература

1. Попов Н.И., Фридман Д.Б. Повышение прочности деталей машин методом ориентированного наклёпа //Сб. Вопросы прочности и деформации металлов и сплавов / Под ред.Г.И. Погодина-Алексеева. М.:Машгиз. 1954. С. 23–34
2. Сысоева В.С., Чумак Г.А. Остаточные напряжения при деформационном упрочнении высокопрочных сталей // Проблемы прочности. 1973. №5. С. 79–84
3. Агасьянц Г.А., Крылов С.В., Зайцева И.А., Панкратов В.Г., Кудрявцева Н.С. Разработка технологии высокотемпературной термомеханической обработки с деформацией кручения торсионных валов // КШП ОМД. 2017. №7. С. 16–24.
4. Агасьянц Г.А., Кудрявцева Н.С., Панкратов В.Г. Высокотемпературная термомеханическая обработка как способ упрочнения высоконагруженных торсионных валов // КШП ОМД. 2017. №7. С. 17–24.

УДК 621.78

**Снятие остаточных напряжений, возникших в процессе изготовления, эксплуатации и восстановительного ремонта элементов конструкции авиационной техники из сплавов на основе титана газоимпульсной обработкой**

Иванов Д.А.<sup>1</sup>; к.т.н.; Колосков А.А.<sup>1</sup>

ivanov.denis.71@mail.ru; a.koloskov@nordavia.ru

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет  
гражданской авиации*

***Аннотация:***

*В данной статье представлены результаты исследования изменения напряженного состояния конструктивных элементов авиационной техники из деформируемых титановых и никельсодержащих сплавов при воздействии нестационарных воздушных потоков.*

***Ключевые слова:***

*механические свойства, элементы конструкции, воздушный поток.*

## **Введение**

Авиационная техника часто содержит металлические конструктивные элементы, в том числе тонкостенные, изготовленные с применением холодного пластического деформирования и сварки.

На поверхности металлических изделий, получаемых холодным пластическим деформированием или сваркой, часто образуются растягивающие остаточные напряжения, снижающие их надежность и долговечность. Данные напряжения полностью не устраняются даже в случае применения отжига, кроме того нагрев при отжиге приводит к снижению показателей прочности и твердости (износостойкости) а также укрупнению зерен, не обеспечивая при этом на поверхности желательных сжимающих остаточных напряжений.

Также в процессе ремонта элементы конструкции авиационной техники из сплавов на основе титана могут подвергаться сильному нагреву, например, газовыми горелками или электрической дугой, при охлаждении после которого создаются условия для возникновения термических и структурных остаточных напряжений. Поэтому актуальной является задача по осуществлению эффективного управления напряжениями в изделиях малой толщины с высокими требованиями к качеству поверхности, для которых ограниченно применимы методы поверхностной пластической деформации без вышеприведенных негативных последствий.

## **Основная часть**

Исследовалась возможность управления остаточными напряжениями в металлических элементах конструкции воздушных судов путем воздействия пульсирующими дозвуковыми воздушными потоками (газоимпульсной обработки) [1–10].

Остаточными напряжениями принято называть такие напряжения, которые существуют и уравниваются внутри твердого тела после установления причин, вызвавших их появление. Остаточные напряжения

всегда являются внутренними, поскольку они самоуравновешиваются внутри твердого тела или жесткого агрегата. Образование остаточных напряжений всегда связано с неоднородными пластическими деформациями в смежных объемах материала или агрегата, вызванными внешним деформирующим воздействием, градиентом температур по сечению изделия при быстром охлаждении или неоднородностью и неравномерностью фазовых превращений, связанных с изменениями объема, таких, как аустенитно-мартенситное у сталей.

Остаточные напряжения классифицируют по протяженности силового поля. Напряжения, уравнивающиеся в пределах областей, размеры которых одного порядка с размерами тела называются напряжениями I рода. Они вызваны неоднородностью силового или температурного поля внутри тела (в зависимости от своей природы) и характеризуются при их обнаружении по способу разрезки – деформацией (короблением) отрезанных элементов.

Задача механических методов определения остаточных напряжений состоит в том, чтобы по известной совокупности значений перемещений или деформации определить вызвавшие их напряжения на поверхности среза.

Исследования остаточных напряжений проводились в соответствии с методом Давиденкова, примененным к кольцевым образцам.

В кольцевых образцах значения тангенциальных остаточных напряжений уменьшаются от поверхности к центру и после прохождения нейтрального слоя меняют свой знак на противоположный. При распределении остаточных напряжений по толщине кольца, близком к линейному, в слое, удаленном от поверхности на расстояние  $a$

$$\sigma_{\theta(a)} = \pm \frac{E_p}{2(1-\mu_p)} \frac{d_p}{a} \quad (1)$$

где  $E$  – модуль Юнга;

$\mu$  – коэффициент Пуассона;



$D_{cp}$  – средний диаметр кольца до разрезки;

$h$  – толщина кольца напротив разреза;

$\delta_p$  – изменение диаметра кольца после разрезки.

За толщину кольца принималась толщина тонкой части, в которой определялась величина остаточных напряжений. По тонкой части кольца определялся и диаметр.

Верхний знак в формуле (1) используется при снятии наружных слоев, нижний – внутренних.

На поверхности кольца

$$\sigma = \pm \frac{E \delta_p}{D_{cp}} \quad (2)$$

В последней формуле знак «+» соответствует наружной поверхности кольца, а «-» – внутренней.

Было проведено исследование влияния газоимпульсной обработки без осуществления предварительного нагрева на остаточные напряжения в тонкостенных трубных изделиях, полученных холодным пластическим деформированием, из титановых  $\alpha$ -сплавов, не подвергаемых упрочняющей термической обработке. Остаточные напряжения исследовались с помощью трубы из деформируемого титанового сплава BT5 (таблица 1), обладающей наружным диаметром 26 мм при толщине стенки 0,5 мм.

Таблица 1

Химический состав в % титанового сплава BT5 ГОСТ 19807-91

Fe	C	Si	Mo	V	N	Ti	Al	Zr	O	H
до 0.3	до 0.1	до 0.12	до 0.8	до 1.2	до 0.05	90.63 - 95.2	4.5 - 6.2	до 0.3	до 0.2	до 0.015

Исследования проводились на установке, представляющей собой газоструйный генератор типа свистка Гавро с цилиндрическим осесимметричным резонатором, на дне которого для подачи сжатого воздуха соосно с резонатором закреплен газоход. Противоположный торец газохода с

помощью плоской круглой крышки образует щелевое кольцевое сопло, ширина которого регулируется сменными втулками. Накидная гайка фиксирует положение сменного кольцевого ножа, имеющего клиновидный профиль с острием направленным в сторону щелевого сопла. Такое устройство генератора позволяло варьировать удаление клиновидного ножа от среза сопла, ширину щели сопла и взаимное положение ножа относительно кромок сопла. Веерная струя, натекая на кольцевой нож, создает условия для возбуждения режимов нестационарного наполнения и опорожнения резонатора, что, в свою очередь, вызывает колебательное движение веерной струи. Резонатор располагался вертикально и сверху на него монтировалась, при помощи резьбового соединения, цилиндрическая успокоительная камера, призванная обеспечить равномерное распределение скорости газового потока по всему поперечному сечению.

Воздействие пульсирующего газового потока, имеющего скорость 26 м/с, частоту 2100 Гц и звуковое давление 140 дБ осуществлялось в течение 10 минут.

На поверхности трубы до обработки пульсирующим газовым потоком присутствовали растягивающие тангенциальные остаточные напряжения величиной 76 МПа, а после десятиминутного обдува без нагрева напряжения на поверхности стали сжимающими, при этом их величина составила 38 МПа.

Малая толщина трубы из ВТ5 позволяет получать хорошие результаты даже при частотах, вдвое выше 1000 Гц (эффект для такого тонкого сечения не будет поверхностным, а как минимум – объемно-поверхностным).

Следует отметить, что устранение растягивающих напряжений на поверхности столь тонкостенного изделия другими методами, например, поверхностной пластической деформацией, затруднены из-за возможного искажения его формы.



Рис. 1 – Газоимпульсная обработка кольца из никельсодержащего сплава

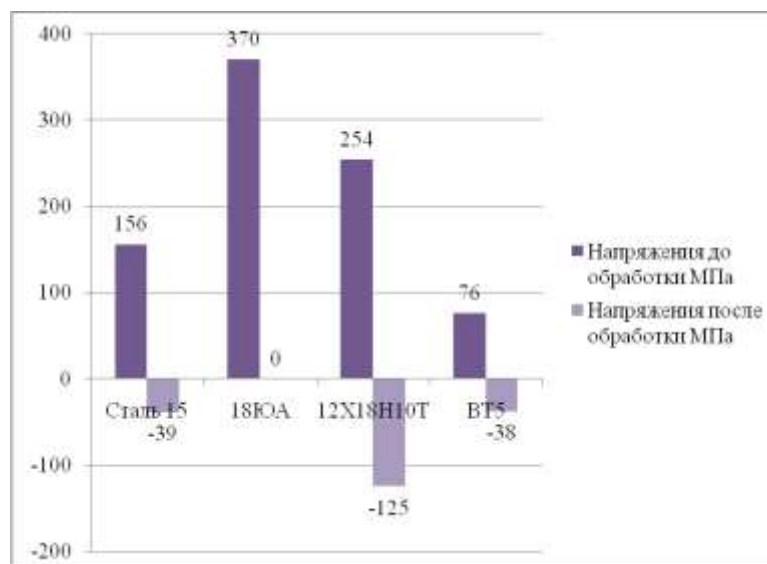


Рис. 2 – Сравнительный уровень тангенциальных остаточных напряжений на поверхности кольцевых изделий из титанового сплава, аустенитной стали, содержащей 18% никеля, низколегированной и малоуглеродистой сварной стали до и после газоимпульсной обработки

Было установлено, что существует оптимальная с точки зрения уровня и знака остаточных напряжений на поверхности изделия продолжительность газоимпульсной обработки, зависящая от материала, геометрических параметров образца, а также от амплитудно-частотных характеристик самого потока.

Дальнейшее продолжение обдува делает процесс менее технологичным и может привести к снижению положительного эффекта от газоимпульсной обработки.

Как показали многочисленные экспериментальные исследования, газоимпульсная обработка металлических изделий, включая элементы конструкции воздушных судов из сплавов на основе титана, является эффективным средством управления величиной и знаком остаточных напряжений, возникших в процессе изготовления изделия, его эксплуатации и восстановительного ремонта.

При этом основным фактором, определяющим величину и знак остаточных напряжений является время обдува.

Принимая, что в начальный момент обдува остаточные напряжения в поверхностных слоях изделия положительные (растягивающие), то есть представляющие наибольшую опасность при эксплуатации, можно добиться их нулевого значения за время обработки  $T/4$ , где  $T$  – период порядка 20 мин.

Продолжая газоимпульсную обработку, можно получить на поверхности изделия сжимающие остаточные напряжения, которые во многих случаях являются желательными, так как повышают устойчивость к коррозии и усталостному разрушению. Отрицательные (сжимающие) остаточные напряжения растут по модулю до момента времени, соответствующего  $T/2$ , при этом модуль их значений составляет не более 40% от исходного значения остаточных напряжений  $\sigma_{ост0}$ .

При дальнейшей обработке изделия, остаточные напряжения, не меняя знака, уменьшаются по модулю до нулевого значения (момент времени  $3/4T$ ) и, меняя знак на положительный, достигают максимального значения в момент времени  $T$ , причем величина остаточных напряжений в момент  $T$  значительно меньше исходной.

Следствием продолжения обдува будет повторение вышеописанного процесса со значительно меньшими значениями остаточных напряжений в сравнении с первым периодом и к моменту времени  $3/4T$  уровень остаточных напряжений практически не меняется и остается близким к нулю.

Таким образом процесс изменения остаточных напряжений при газоимпульсной обработке сходен с процессом затухания колебаний и может быть описан соответствующим уравнением:

$$y = A \cdot e^{-ax} \sin(\omega x + \varphi_0)$$

где  $A$  – начальная амплитуда колебаний (положительная величина),  $a$  – коэффициент затухания,  $A \cdot e^{-ax}$  – мгновенное значение амплитуды,  $(\omega x + \varphi_0)$  – фаза колебаний,  $\omega = 2\pi/T$  – циклическая частота,  $\varphi_0$  – начальная фаза колебаний.

Обработка экспериментальных данных позволила получить следующую эмпирическую формулу:

$$\bar{\sigma}_{\text{ост}} = \sigma_{\text{ост}}/\sigma_{\text{ост}0} = e^{-0,1\tau} \cdot \cos(\omega\tau)$$

где  $\tau$  – время обдува.

Зависимость  $\sigma_{\text{ост}}/\sigma_{\text{ост}0}$  от времени обдува представлена на рис. 3

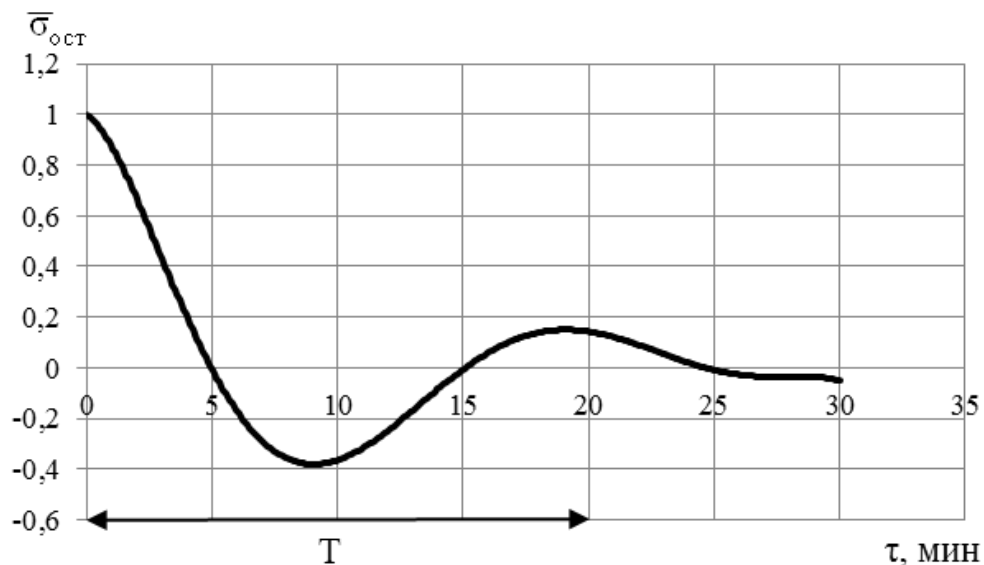


Рис. 3 – Зависимость отношения значений остаточных напряжений к их исходному значению от продолжительности обработки пульсирующим дозвуковым газовым потоком

Вывод: Воздействие пульсаций воздушного потока без применения нагрева позволяет устранить нежелательные растягивающие напряжения на поверхности металлических изделий, в том числе из деформируемых титановых и никельсодержащих сплавов, что уменьшает риск образования трещин в процессе эксплуатации.

#### Литература

1. Булычев А.В., Иванов Д.А. Воздействие газоимпульсной обработки на структуру, свойства и напряженное состояние металлических изделий // Технология металлов. – М., 2013, №11, С. 30–33.
2. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Использование пульсирующего дозвукового газового потока для повышения эксплуатационных свойств металлических изделий // Технология металлов. – М., 2015, №1, С. 34–38.
3. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Повышение коррозионной стойкости конструкционных сталей газоимпульсной обработкой // Технология металлов. – М., 2015, №10, С. 27–31.
4. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Обработка инструментальных сталей пульсирующими газовыми потоками // Технология металлов. – М., 2016, №9, С. 39–43.
5. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Газоимпульсная обработка закаленных сталей // Технология металлов. – М., 2017, №6, с. 17–22.
6. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Газоимпульсная обработка машиностроительных материалов без предварительного нагрева // Двигателестроение. – СПб., 2010, №2, С. 20–22.
7. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Повышение конструктивной прочности машиностроительных материалов в результате сочетания термической и газоимпульсной обработки // Двигателестроение. – СПб., 2012, №3, С. 12–15.

8. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Сочетание закалки сталей с обработкой пульсирующими газовыми потоками // Двигателестроение. – СПб., 2015, №4, С. 34–36.

9. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Влияние условий газоимпульсной обработки на механические свойства сталей // Двигателестроение. – СПб., 2016, №4, С. 30–34.

10. Иванов Д.А., Засухин О.Н., Колосков А.А. Влияние нестационарных газовых потоков на коррозионную стойкость металлических деталей машин // Двигателестроение. – СПб., 2017, №3, С. 30–34.

УДК 620.1: 621.983.

## **Влияния аэротермоакустической обработки на структуру и свойства высокопрочных титановых сплавов**

Воробьева Г.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Ремшев Е.Ю.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Герус Д.С.<sup>1</sup>; Еськова Е.А.<sup>1</sup>

Vorobiyova\_Galina@mail.ru, Remshev@mail.ru,  
gds.ru97@mail.ru, katya\_zarya@mail.ru

<sup>1</sup> *Балтийский государственный технический университет, «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова*

### ***Аннотация:***

*В статье рассмотрена возможность применения аэротермоакустической обработки для повышения механических свойств титановых сплавов. Проанализированы структурные и фазовые изменения в сплаве ВТ23 после термической и аэротермоакустической обработки и их взаимосвязь с релаксационной стойкостью.*

### ***Ключевые слова:***

*титановые сплавы, механические свойства, аэротермоакустическая обработка, термическая обработка, структура, релаксация.*



## **Введение**

Титановые сплавы обладают такими свойствами как высокая удельная прочность и вязкость разрушения, коррозионная стойкость, немагнитность и др., определяющими широкое применение их в авиа- и ракетостроении [1]. Высокопрочные титановые сплавы, такие как ВТ23, ВТ14, ВТ16 и др., успешно используются для изготовления элементов конструкции планера и шасси самолетов, других силовых деталей. Высокопрочные сплавы ВТ23 и ВТ16 обладают технологическими свойствами, дающими возможность изготовления из них всех видов полуфабрикатов. Комплекс механических свойств высокопрочных титановых сплавов, в том числе релаксационная стойкость, делает перспективным их применение и в других областях техники, таких как изготовление емкостей, баллонов высокого давления, а также пружин различного назначения [1, 2, 3]. Однако титановые сплавы наряду с уникальными свойствами имеют и такие свойства как полиморфизм, низкая теплопроводность, анизотропия гексагональной плотноупакованной решетки низкотемпературной  $\alpha$ - модификации, оказывающие значительное влияние на формирование структуры и свойств титановых сплавов. В процессе горячей обработки давлением, термомеханической обработки в титановых сплавах возникают значительные внутренние напряжения. Низкая теплопроводность и значительная анизотропия термического расширения титана приводят к большой температурной и деформационной неоднородности, что способствует образованию неравномерности распределения легирующих элементов и определяет особенности структурных и фазовых превращений. Следствием этого является формирование в объеме деформированных титановых заготовок неравновесных твердых растворов и интерметаллидных фаз с кристаллографической текстурой, что усиливает анизотропию механических свойств, приводит к их снижению и значительному разбросу. В процессе пластической деформации и последующей термической обработки

происходит распад неравновесных твердых растворов, с чем может быть связана нестабильность механических свойств при аналогичных режимах обработки [2].

Титановые сплавы мартенситного класса упрочняются термической обработкой: закалкой и старением. Для одного и того же сплава и идентичных условий обработки концентрационная неоднородность зависит от дисперсности исходной структуры и может значительно различаться по значению. Следовательно, фазовый состав сплава, закаленного при одинаковых условиях, но имеющего разную морфологию исходной структуры может существенно различаться [2]. В процессе старения сплавов имеет место низкотемпературное концентрационное расслоение  $\beta$  фазы  $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$ . Старение сплавов может приводить к значительному разбросу механических свойств и релаксационной стойкости пружин одной партии в термоупрочненном состоянии. Неоднозначность механизма и кинетики выделения вторичной  $\alpha$ -фазы в зависимости от ряда концентрационных и структурных факторов, а также условий нагрева является одной из основных причин нестабильности свойств термоупрочненных изделий из титановых сплавов [2,3]. Различие в структуре состаренного сплава неизбежно ведет к формированию неодинаковых свойств и тем самым не позволяет надежно реализовать их максимально возможный уровень. Преодолеть нестабильность свойств термоупрочненных сплавов можно, если как по сечению изделия, так и в пределах всей обрабатываемой партии, независимо от существования в сплаве концентрационных и структурных неоднородностей, сформировать идентичное конечное структурное состояние за счет чего обеспечивается повышение гарантированного уровня свойств.

Реализовать это возможно путем: 1) оптимизации режимов термической обработки, обеспечив однородное дисперсное распределение  $\omega$  фазы, как центров зарождения дисперсной вторичной  $\alpha$  - фазы; 2)

использования в качестве дополнительной обработки после стандартной термической обработки (СТО- закалки и старения) аэротермоакустической обработки (АТАО) [3]. Ранее проведенные исследования по влиянию дополнительной АТАО после СТО на свойства сплава ВТ14, конструкционных и инструментальных сталей, твердых сплавов, сплавов на основе алюминия показали возможность повышения прочности сплавов без снижения пластичности [4, 5].

### **Материал и методика проведения исследований**

Исследование проводилось на титановых сплавах ВТ16 и ВТ23 промышленной выплавки следующих химических составов % (масс): ВТ16 (2,5%Al; 4,9%Mo;5,1%V); ВТ23(5,4%Al;2,5%Mo;4,5%V; 1,45% Cr; 0,7% Fe). Сплав ВТ23 используется для изготовления тарельчатых пружин (ТП) и упрочняется по режиму: закалка с температуры 850°C, выдержка 1 ч., охлаждение в воде с последующим старением при температуре 550°C, 10 ч., охлаждение на воздухе - стандартная термическая обработка (СТО).

Титановый сплав ВТ23 относится к  $\alpha+\beta$  сплавам мартенситного класса со значением коэффициента стабилизации  $\beta$  фазы  $K\beta = 0,8$  и после закалки с температуры 850°C и старения имеет структуру, состоящую из  $\alpha$  - фазы, вторичных  $\alpha'$ ,  $\alpha''+\beta$ -фаз. В исходно обедненных участках, в которых за время охлаждения происходит дополнительное обеднение при расслоении, мартенсит будет иметь гексагональное строение, в то время как в участках, в которых содержание легирующих элементов близко к критическому, сохраняется ромбическое строение [3].

В качестве дополнительной обработки после СТО сплава ВТ23 использовалась аэротермоакустическая обработка (АТАО), которая относится к числу комбинированных средств воздействия на материалы. При ее проведении осуществляется воздействие температурных и акустических полей с целью формирования свойств материалов в желаемом

направлении как во всем объеме (например, для стали глубина упрочненного слоя определяется ее прокаливаемостью), так и в поверхностном слое.

АТАО как упрочняющая обработка представляют собой организованную определенным образом термообработку в мощном акустическом поле звукового диапазона частот, при одновременном воздействии потока газа в диапазоне скоростей от десятка до сотен метров в секунду. При этом охлаждение металла может проводиться до отрицательных температур в расширяющемся потоке газа, т.е. дополнительно реализуется криогенная обработка [4].

Специальное технологическое оборудование для АТАО включает газоструйный генератор звука (ГГЗ), в резонаторе которого происходит охлаждение деталей (рис. 1) [4]. Основными операциями в технологии АТАО являются нагрев деталей (заготовок) до определенных температур и последующее охлаждение, включая криогенное воздействие, в мощном акустическом поле звукового диапазона дискретных частот с уровнем звукового давления 150 дБ в потоке газа [3, 4].

После дополнительной АТАО сплава ВТ14, при всех видах предварительной термической обработки (отжиг, закалка), прочностные свойства возрастают, но в большей степени это наблюдается для сплава, прошедшего закалку и старение (табл.1) [5].

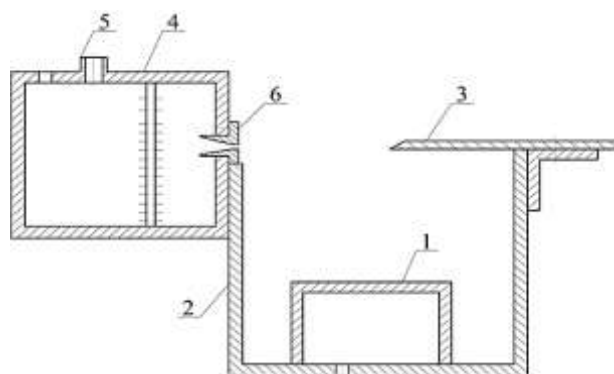


Рис. 1 – Схема газоструйного генератора звука (ГГЗ): 1 – заготовка; 2 – резонатор; 3 – клин; 4 – ресивер; 5 – штуцер; 6 – сопловой блок

Сплав ВТ16 подвергался термической обработке по стандартному режиму (СТО), а также дополнительно, на части образцов, АТАО после

закалки по стандартному режиму: нагрев 810–830°C, охлаждение в воде, затем АТАО по режиму указанному в табл.1 и последующему старению при 560°C, 3 час. Режимы обработки и механические свойства сплава ВТ16 приведены в табл.1 [6].

АТАО, проведенная после закалки сплава ВТ16, перед старением позволяет повысить предел текучести и пластичность сплава ВТ16 (табл.1) при сохранении  $\sigma_B$ . При этом продолжительность старения сокращается с 8 до 3 часов [6].

Таблица 1  
Режимы термической обработки и механические свойства сплавов ВТ14 и ВТ16

Марка сплава	Т-ра нагрева, время выдержки	Механические свойства после стандартной термической обработки			Дополнительная обработка, АТАО		Механические свойства после обработки		
		$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$	**Т-ра нагрева, °С	Среда охлаждения	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$
		МПа		%			МПа		%
ВТ14	Отжиг 750...800°C	980	870	10	$t_{cm}$	поток воздуха + акустическое поле	1160	1 040	14
ВТ14	состояние поставки	1030	890	10	$\alpha * t_{cm}$		1070	960	12
ВТ14	Закалка 850...880°C	1275	1070	18	$\alpha t_{cm}$		1450	1270	18
ВТ14	Закалка, старение 480...500°C, 12 ч.	1280	1180	6...8	$\alpha t_{cm}$		1650	1540	8,3
ВТ16	Закалка 810-830, вода старение 560°C, 8ч/3час.	1130 /913	954 /872	4/5	-	-	-	-	-
ВТ16***	Закалка 810-830, АТАО, старение 560°C, 3час.	-	-	-	$\alpha t_{cm}$	поток воздуха + акустическое поле	1134	1046	6,5

$\alpha$  \* = 0,5-0,8;  $t_{cm}$  - температура старения ;

\*\* температура нагрева ( 0,5-0,8)  $t_{cm}$ ; охлаждение осуществляется до температур, находящихся в интервале от -10 до -20°C,

\*\*\* Свойства сплава ВТ16 приведены после закалки, АТАО и старения в течении 3ч.

Тарельчатые пружины из сплава ВТ23, имеющие низкую релаксационную стойкость после СТО, подвергались дополнительной АТАО (нагрев до температуры, не превышающей температуру старения и соответствующей значениям  $(0,5-0,8) t_{cm}$ , выдержка в течение 10 мин. и последующее охлаждение в резонаторе газоструйного генератора звука), реализованной по двум режимам, отличающимся температурой предварительного нагрева, затем определялась релаксационная стойкость и исследовалась микроструктура. Для металлографического исследования применялся оптический микроскоп Leica DM2500M со специализированным оригинальным программным обеспечением, возможности которого использовались при математическом оформлении результатов. Механические свойства определялись на машине для статических испытаний модели SHIMADZU AGX-100kN, с программным обеспечением, сигналы акустической эмиссии (АЭ) регистрировались с помощью прибора «Локтон 2004», твердость и релаксационная стойкость определялись по стандартным методикам. Для оценки релаксационной стойкости ТП из сплава ВТ23 использовалась методика, сущность которой заключается в том, что выполняется кратковременное обжатие ТП с регистрацией сигналов АЭ и выдержка ТП до 72 часов при постоянной силе с регистрацией сигналов АЭ. ТП нагружается до максимальной деформации с регистрацией сигналов АЭ (предусмотрено технологическим процессом изготовления). По результатам анализа полученных закономерностей изменения суммарной АЭ от времени нагружения, представленных в графическом виде, устанавливается качественная оценка релаксационной стойкости ТП для их пригодности к длительному сроку эксплуатации. Не прошедшие испытания ТП могут использоваться кратковременно [7,8].

Так как влияние фазового состава на свойства сплава ВТ23 существенно, то изучалось влияние СТО и дополнительной АТАО на фазовый состав. Исследование возможного влияния аэротермоакустической

обработки (АТАО) на фазовый состав сплава ВТ23 проводилось на дифрактометре Bruker D8 Advance; съемки проводились в медном излучении с графитовым монохроматором. Анализ дифрактограмм проводился с использованием метода полуколичественного фазового анализа с внешним стандартом (корундовое число), погрешность параметров рентгенограмм соответствует требованию по расхождению положения пика по шкале  $2\Theta$  – не более 0,020 grad. Погрешность определения количества фаз составляла 10 %.

### **Результаты исследований и их обсуждение**

В работах [7, 8], была установлена взаимосвязь между уровнем сигналов АЭ и параметрами микроструктуры сплава ВТ23 при кратковременном трехкратном обжати и длительной выдержке пружин. Релаксационная стойкость сплава ВТ23 растет с увеличением степени дисперсности  $\alpha$  и  $\beta$  фаз. В связи с этим исследовалась возможность получения необходимых значений релаксационной стойкости при проведении термической обработки по режиму: закалка с температуры 850°, выдержка 1 ч., охлаждение в воде; старение при температурах 350 и 450°С. 10 ч., охлаждение на воздухе. Анализ микроструктуры сплава ВТ23 в закаленном состоянии и после указанных режимов термической обработки показал, что старение при температурах 350 и 450°С не приводит к распаду мартенситных фаз, который обеспечивает требуемые значения релаксационной стойкости. В связи с этим целесообразно, было изучить возможность повышения релаксационной стойкости тарельчатых пружин (ТП) из сплава ВТ23, с низкой релаксационной стойкостью после СТО, путем дополнительной АТАО для формирования структуры сплава ВТ23 такой морфологии и дисперсности, которые гарантировали бы получение требуемых значений релаксационной стойкости сплава ВТ23.

Микроструктура сплава ВТ-23 после СТО, СТО и дополнительной АТАО представлена на рис. 2.

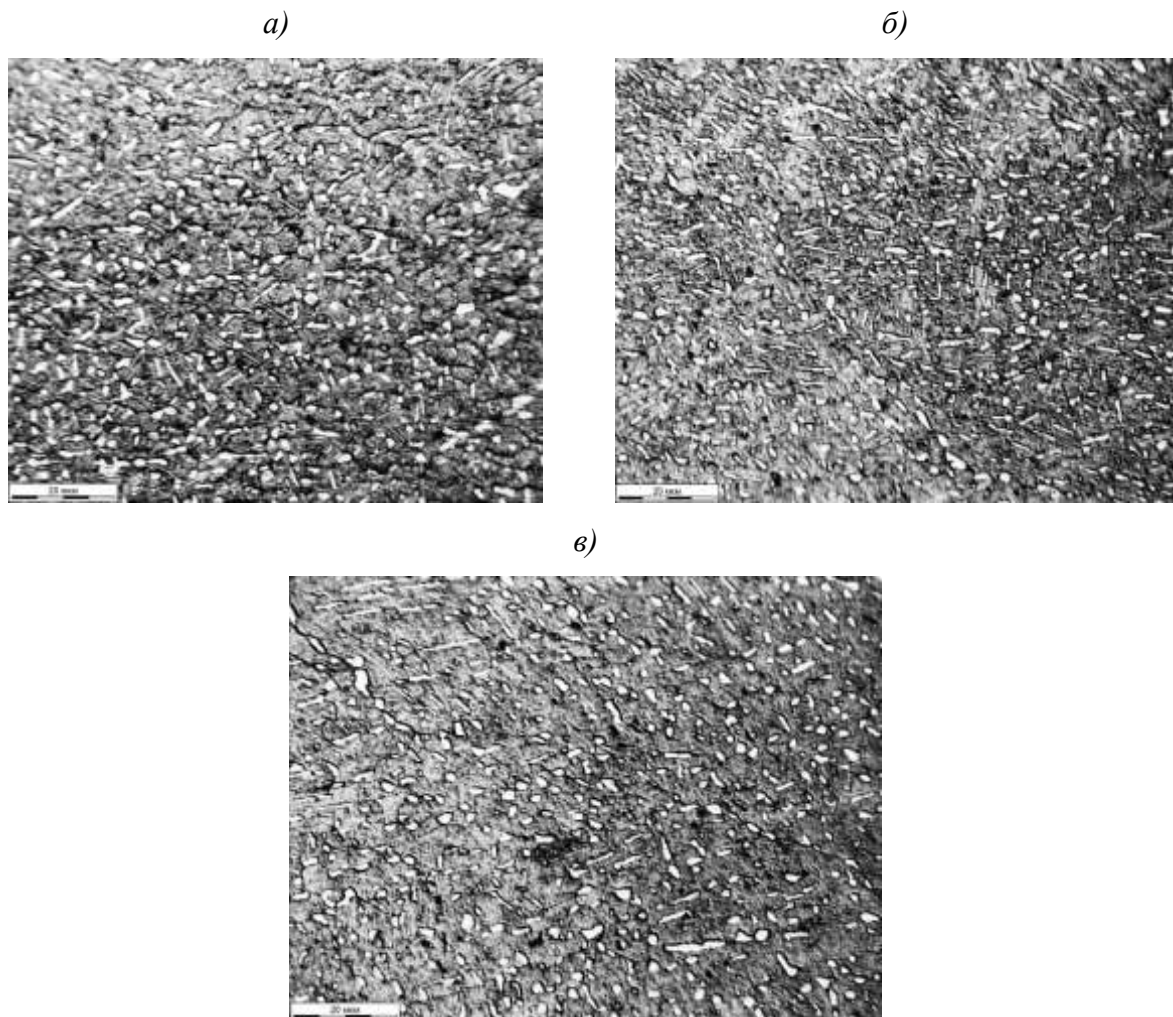


Рис. 2 – Микроструктура сплава ВТ23. Закалка с 850°С в воде, старение 10 ч. при 550°С-СТО (а), СТО+АТАО1 (б), СТО+АТАО2 (в)

После СТО (рис. 2а) в структуре сплава  $\alpha$ -фаза имела форму как глобул ( $\alpha_1$ ) с размером частиц  $\sim 5 \times 10^{-6}$  м, так и форму вытянутых пластин ( $\alpha_{11}$ ), разделенных прослойками  $\beta_{11}$ -фазы, расстояние между глобулами составляет  $\sim 5-12 \times 10^{-6}$  м. Микроструктура сплава ВТ23 после дополнительной АТАО представлена на рис.2б, в; она представляет собой глобулярно-пластинчатую структуру и состоит из дисперсной глобулярной  $\alpha_1$ -фазы, с размером частиц  $1-3 \times 10^{-6}$  м, расстояние между глобулами составляет  $\sim 3-5 \times 10^{-6}$  м, а также коротких пластин  $\alpha+\beta$ -вторичных фаз; т.е. структура сплава после АТАО более дисперсная, чем в исходном состоянии. Балл микроструктуры сплава после СТО, СТО и дополнительной АТАО, а также значения релаксационной



стойкости ТП, определенной по методике, изложенной в работах [7, 8] приведены в таблице 2.

Таблица 2

Релаксационная стойкость ТП из сплава ВТ23

Релаксационная стойкость R, % / балл микроструктуры	
После СТО	После обработки АТАО
2,3-2,9/ (6-7 балл)	1,2-2,0/ (5-6 балл) -режим 1
2,3-2,9/ (6-7 балл)	1,0-2,0/ (5-6 балл) - режим 2

Исследование микроструктуры материала ТП позволило установить закономерности изменения структурно-фазовых превращений в зависимости от вида упрочняющей обработки. В материалах ТП из сплава ВТ23 после СТО по сравнению со СТО +АТАО большие размеры имеют как глобулы  $\alpha_1$  фазы, так и расстояние между глобулами, количество пластин  $\alpha_1$  фазы меньше, имеются области с очень тонкими пластинами ( $\alpha_{11}+\beta_{11}$ ) структуры. Размеры частиц фаз и структурных составляющих после АТАО1 и АТАО2 близки.

Воздействие, оказываемое на предварительно нагретый сплав в процессе АТАО, вызывает микропластическую деформацию [9], что будет существенно ускорять диффузионные процессы, протекающие при охлаждении и способствующие образованию дисперсных  $\alpha+\beta$  вторичных фаз. Рост сопротивления малым пластическим деформациям и, следовательно, высокая релаксационная стойкость, связаны с блокирующим действием частиц (областей)  $\alpha+\beta$  фаз титанового сплава; при этом степень блокировки дислокаций возрастает по мере возрастания дисперсности зеренной и внутризеренной структуры и создания благоприятного распределения напряжений в материале. Результаты анализа дифрактограмм закаленного и состаренного (СТО), а также подвергнутого после СТО дополнительной АТАО сплава ВТ23 для ТП1-ТП4, приведенные в таблице 3, позволили оценить факторы влияния обработки на фазовый состав сплава.

Фазовый состав сплава VT23 после стандартной термической обработки и дополнительной АТАО

№ ТП	Вид обработки	Твердость HRC/релаксация % /R*, %	Состав фаз	Тип кристаллической решетки	Параметры решетки фаз, нм	Кол-во фаз, %	Кол-во $\alpha'$ / других фаз %
1	Закалка + старение 550°C, 10ч (СТО)	38 HRC/ R = 2,3	$\alpha$	ГП	a, b = 0,294-0,297; c=0,467-0,472	78,6	90,3/ 9,7
			Ti <sub>0,75</sub> V <sub>0,25</sub>	ГП	a, b = 0,455; c=0,278	11,7	
			CrTi <sub>4</sub>	ГЦК	a, b, c = 0,321	9,7	
2	СТО+ АТАО-1	34 HRC/ R=2,6	$\alpha$	ГП	a, b = 0,295-0,297; c=0,468-0,472	91,8	91,8/ 8,2
			CrTi <sub>4</sub>	ГЦК	a, b, c = 0,321	4,2	
			Fe <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub>	ГЦК	a, b, c = 0,318	1,8	
			Ti <sub>0,92</sub> Cr <sub>0,08</sub>	ГЦК	a, b, c = 0,98	0,9	
			TiAl <sub>2</sub>	ОР	-	1,3	
3	СТО+ АТАО-2	39 HRC /R=1,9	$\alpha$	ГП	a, b = 0,295; c=0,467-0,468	88,4	88,4/ 11,6
			CrTi <sub>4</sub>	ГЦК	a, b, c = 0,321	8,1	
			Al <sub>11</sub> Ti <sub>5</sub>	Тетрагональная	a, b = 0,392, c=1,653	3,5	
4	СТО+ АТАО-2	44,5 HRC/ R=1,5	$\alpha$	ГП	a, b = 0,292-0,295; c=0,467	84,5	84,5/ 15,5
			Fe <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub>	ГЦК	a,b, c = 0,318	1,4	
			Al <sub>3</sub> Ti <sub>0,75</sub> Fe <sub>0,18</sub> V <sub>0,06</sub>	ОЦК	a,b, c = 0,3961	7,7	
			(Al <sub>0,89</sub> Cr <sub>0,11</sub> ) <sub>3</sub> Ti	ОЦК	a,b, c = 0,3958	1,2	
			Al <sub>0,67</sub> Cr <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,25</sub>	ОЦК	a,b, c = 0,3957	5,2	

\*R - релаксационная стойкость (относительная релаксация напряжений) сплава VT23. Параметры решетки Ti  $\alpha$  (a = 0,295нм; c=0,472нм)

Величина упрочнения зависит от типа фаз, их строения, свойств, размера, формы, характера и плотности распределения, степени несоответствия решеток матрицы и выделения. Независимо от режима обработки в структуре сплава всех ТП присутствует значительное количество первичной и вторичной  $\alpha'$ -фазы. При образовании  $\alpha'$ -мартенсита эффект упрочнения может быть значительным, что связано с возможным изменением электронной структуры, морфологии и субструктуры мартенситных кристаллов и в меньшей степени определяется искажением

гексагональной решетки легирующими элементами, которое не очень существенно из-за малой разницы атомных размеров титана и легирующего элемента [3,10]. Это подтверждается и значениями параметров решетки  $\alpha$ -фазы, приведенными в таблице 3, которые незначительно отличаются от аналогичных параметров  $Ti\alpha$ .

С учетом возможностей использованного дифрактометра и погрешности метода определения количества фаз, а также в виду того, что количество фаз с решеткой ОЦК и ГЦК, присутствующих в сплаве ВТ23 ограничено, их состав и количественное соотношение рассматриваются как предполагаемые. Как видно из таблицы 3 фазовый состав сплава ВТ23 отличается при одинаковых режимах термической обработки СТО (СТО, образцы из ТП №1 и 2), что сказывается на релаксационной стойкости сплава. Повышенное количество фаз с решеткой, отличающейся от ГП. а также наличие  $\alpha$ -фазы состава  $Ti_{0,75}V_{0,25}$ , имеющей гексагональную решетку с периодами  $a, b = 0,455\text{nm}$ ;  $c=0,278\text{nm}$  когерентную по отношению к  $\beta$ -фазе и закономерно ориентированную относительно исходной решетки  $\beta$ -фазы [10], обеспечивает повышенную твердость, прочность и релаксационную стойкость сплава ТП1 по отношению к сплаву ТП2. Упрочнение может быть обусловлено: торможением дислокаций полем упругих напряжений в матрице вокруг когерентных и полукogerентных выделений.

Низкая релаксационная стойкость после СТО ( $R=2,3-2,5\%$ ) ТП3 и ТП 4 из сплава ВТ23, после АТАО возрастает ( $R= 1,5-1,9\%$ ). Фазовый состав сплавов после СТО и СТО +АТАО1, СТО+АТАО2 различен; по сравнению со СТО. После АТАО образуется большее количество фаз, дисперсных и равномерно распределенных в матрице, что обеспечивает повышение прочности и релаксационной стойкости сплава. При использовании режима АТАО-2 количество фаз с решеткой, отличающейся от ГП увеличивается, что приводит к росту релаксационной стойкости сплава.

Превращение  $\alpha+\beta\rightarrow\beta$  при нагреве и мартенситное превращение при охлаждении не только изменяют фазовый состав сплавов, но и существенно влияют на субструктуру отдельных фазовых составляющих. В сплаве ВТ23 пластины остаточной  $\alpha_1$  - фазы приобретают либо сильно развитую дислокационную, либо двойникованную структуру. Образование дефектов в  $\alpha_1$  - фазе является результатом релаксации внутренних напряжений, возникающих в результате  $\alpha+\beta\rightarrow\beta$  превращения и последующего охлаждения. Субструктура фазовых составляющих изменяется и при применении дополнительной АТАО. На межфазной  $\alpha/\beta$  границе присутствует прослойка ГЦК фазы, являющейся промежуточным продуктом ОЦК—ГП превращения [10]. В сплаве ВТ23 тарельчатых пружин ГЦК фаза присутствует после всех видов обработки (таблица 3). Наблюдаемое повышение прочности титановых сплавов при проведении АТАО определяется как за счет упрочнения дислокационными границами, так и за счет увеличения степени дисперсности  $\alpha+\beta$  фаз, а также образованием значительного количества дисперсных фаз. На технологию АТАО сплава ВТ23, повышающую релаксационную стойкость сплава после СТО получен патент [11].

### **Заключение**

Ускорение диффузионных процессов, имеющее место при проведении АТАО, позволяет устранять неравномерность распределения легирующих элементов и остаточных напряжений, а также уменьшать величину последних; при этом возрастает степень дисперсности структурных составляющих сплавов, устраняется неоднородность структуры, изменяется фазовый состав сплава и, как следствие, значительно возрастают механические свойства, и уменьшается их разброс.

Произошедшие в результате воздействия АТАО структурные и фазовые превращения определяют и повышенную релаксационную стойкость ТП. Выполненные исследования позволяют рекомендовать АТАО

для различных титановых сплавов на заключительной стадии упрочняющей обработки для повышения прочности для сплавов типа ВТ 14, ВТ16 и релаксационной стойкости сплава ВТ23.

АТАО после закалки сплава ВТ16, перед проведением старения, за счет измельчения структурных составляющих и ускорения диффузионных процессов позволяет сократить продолжительность старения на 5 часов, обеспечивая при этом сохранение  $\sigma_B$ , повышение  $\sigma_{0,2}$  и  $\delta\%$ .

### Литература

1. Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 5–6.
2. Скотникова М.А. и др. Исследование рабочих лопаток турбин большой мощности с учетом структурно-фазовых превращений в металле штамповок из титанового сплава ВТ6. // Металлообработка. 2009. № 6. С. 28–33.
3. Гриднев В.Н., Ивасишин О.М., Ошкадеров С.П. Физические основы скоростного термоупрочнение титановых сплавов. Киев: Наукова думка. 1986. 253 с.
4. Воробьева Г.А., Усков В.Н. Аэротермоакустическая обработка сталей и сплавов СПб. // БГТУ. 2012. 430 с.
5. Патент № 2255137РФ. Способ термической обработки изделия или заготовки из двухфазных титановых сплавов // Ерофеев В. К., Воробьева Г. А. Оpubл. 27.06.2005. Бюл.№20.
6. Патент RU № 2536125/ Способ термической обработки изделий из титанового сплава ВТ16. Воробьева Г.А., Усков В.Н., Ремшев Е.Ю., Засухин О.Н., 2014г. Опубликовано 10.12.2012, Бюл.№34.

7. Патент RU №2469310. Способ прогнозирования релаксационной стойкости тарельчатых пружин. Метляков Д.В., Белогур В.П., Данилин Г.А. Ремшев Е.Ю. и др. Опубликовано 10.12.2012, Бюл.№34.

8. Ремшев Е.Ю. Применение метода акустической эмиссии для контроля качества тарельчатых пружин из сплава ВТ23 / *Металлообработка*. 2012. №4. С. 27–33.

9. Vorobieva G.A. Formation of the properties of structural and tool materials using pulsed treatment / G.A. Vorobieva, A.M. Sizov // *Journal of Advanced Materials*.1995.2(1) P.75–81.

10. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов*. М. *Металлургия* 2003. С. 412

11. Патент RU № 2544322. Усков В.Н., Воробьева Г.А., Засухин О.Н., Титов А.В., Ремшев Е.Ю. Способ термической обработки изделий из титанового сплава ВТ23 с низкой релаксационной стойкостью после стандартной термической обработки. Опубликовано 20.03.2015, Бюл.№8.

УДК 620.16

## **Повреждаемость подшипников качения в процессе эксплуатации авиационных газотурбинных двигателей**

Морозова Л.В.<sup>1</sup>

morozovalv@viam.ru

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Настоящая работа посвящена актуальным вопросам исследования факторов возможного повреждения подшипников качения из стали 8Х4В9Ф2Ш (ЭИ347-Ш) в авиационных газотурбинных двигателях (АГТД). Проведено комплексное исследование случаев эксплуатационных разрушений подшипников качения; методами оптической и электронной микроскопии, химического и металлографического анализа проведена оценка макро- и микроструктуры, изучен химический состав и характер разрушения деталей. Установлено, что разрушению деталей способствовало наличие повышенных нагрузок и выраженного абразивного износа контактной поверхности беговой дорожки наружного кольца. С целью предотвращения преждевременного выхода подшипников из строя рекомендовано усиление контроля качества сборки и монтажа подшипников в узел изделия, а также контроля качества рабочего масла.*

### ***Ключевые слова:***

*подшипник, трещина, разрушение, излом, сталь, усталость, фрактография.*

## **Введение**

Подшипники являются частью сложных технических систем (СТС), работоспособность которых напрямую зависит от совокупной надежности всех элементов. Срок службы изделия в большей части зависит от уровня технологии производства, условий хранения, качества сборки, установки и соответствием эксплуатационных параметров типоразмеру выбранного конструктором подшипника. Также большое влияние оказывают качественный монтаж, эффективное смазывание и уплотнение. Наличие множества факторов, влияющих на оптимальные условия эксплуатации, обуславливает сложность реализации потенциальных возможностей подшипников с точки зрения ресурса работы [1, 2].

Основные причины досрочного выхода подшипников из строя можно условно разделить на три группы: нарушения в процессе производства, нарушения в процессе монтажа и установки в узел при сборке, и нарушения в процессе эксплуатации изделия.

Важным фактором, обеспечивающим безотказность работы подшипников, является металлургическое качество материала детали – стабильный химический состав, минимальное содержание газов и неметаллических включений при отсутствии разнообразных ликвационных неоднородностей, а также благоприятная микроструктура, достигаемая оптимальной термической обработкой. При любом отклонении от отмеченных требований, а также при недостаточном поэтапном технологическом контроле качества, включая процесс выплавки и последующего металлургического передела, могут возникнуть причины, ведущие к снижению прочностных и физико-механических характеристик материала [3–6].

Низкое качество обработки поверхности и наличие рисок на поверхности деталей провоцируют возникновение разрушения по концентраторам напряжений. Перекос при монтаже приводит к



возникновению сложного напряженного состояния и повышенных нагрузок, снижающих ресурс подшипника. Разрывы смазочной пленки даже при кратковременном «масляном» голодании приводят к возникновению выкрашиваний на поверхности детали и возникновению контактной усталости. При абразивном истирании металла поверхности элементов подшипника возможно изменение его геометрии, что является одной из причин выхода из строя. Предполагаемый механизм абразивного воздействия следующий; тела качения при вращении захватывают посторонние частицы, которые, попав на дорожку качения подшипника, оставляют случайные царапины, в районе которых могут возникать разрывы масляной пленки. При недостаточном наличии и несоответствующем подборе антиокислительных и противоистираемых добавок в масле, а также при низком качестве самого масла, последнее может способствовать усталостному выкрашиванию металла и появлению выбоин [7].

Установление причин разрушения в процессе эксплуатации позволяет корректировать условия производства и работы деталей, а также обосновывать сроки проведения очередного ремонта и технического обслуживания системы [8].

В работе [9] было сделано предположение, что появление трещины связано с производством подшипников, с наличием повышенного содержания общего и диффузионно-подвижного водорода в поверхностном слое и возникновением высоких поверхностных остаточных напряжений сжатия, при неблагоприятном строении материала.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 8.3.: Высокопрочные наноструктурированные конструкционные стали и диффузионные покрытия («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [10].

Целью данной работы является определение типов дефектов на деталях подшипника и оценка качества материала деталей с целью снижения факторов риска, влияющих на разрушение подшипника [11–13].

### **Материалы и методы исследования**

Материалами исследуемых подшипников качения являются сталь 8Х4В9Ф2Ш (ЭИ437-Ш) и бронза (БрАЖМц 10-3-1,5).

Химический состав деталей подшипников определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 EXPLORER по ГОСТ 28033-89. Определение содержания углерода и серы выполнили на анализаторе LECO CS 600 по ГОСТ 24018.7-91 и ГОСТ 24018.8-91.

Исследования поверхности и микроструктуры деталей подшипников выполнили методами растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе JSM-6490LV с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа «IncaEnergy» и оптической микроскопии с применением комплекса Leica. Материал стальных деталей подшипников проверяли на соответствие ГОСТ 1778-70 «Сталь. Методы определения неметаллических включений», ГОСТ 801-78 «Сталь подшипниковая. Технические условия» и ГОСТ 56299-2014 «Прокат из подшипниковой стали». Карбидную неоднородность оценивали по шкале ТУ 14-1-2244-2005 для стали ЭИ347.

Подготовку металлографических образцов осуществляли на оборудовании фирмы Struers с использованием оригинальных материалов для полирования DP-Suspension М 3 и 1 мкм, а также OP-U Suspension на основе коллоидного кремния.

Измерения твердости проводили на приборе DuraVision 300 в соответствии с ГОСТ 9013-59 «Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу» и ГОСТ 2999-75 «Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу».

Измерения микротвердости проводили на твердомере DuroScan 20 при нагрузке 100 г в соответствии с ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников».

Определение содержания диффузионно-подвижного и общего водорода в стальных деталях подшипников проводилось методом вакуум-нагрева на анализаторе водорода АВ-1 с масс-спектрометрическим окончанием. Измерения проводились в соответствии с ГОСТ 17745-90. Диффузионно-подвижный водород определялся при температуре 520<sup>0</sup>С до полной экстракции из образца, температура определения связанного водорода составляла 880<sup>0</sup>С.

Съемка дифракционных спектров для рентгеновского фазового анализа (РФА) произведена на многофункциональном дифрактометре EMPYREAN фирмы PanAlytical. Расшифровка дифрактограмм для РФА проводилась с помощью специализированной программы HighScore+ и базы данных PDF-2 2014.

### **Результаты и их обсуждение**

Проведено исследование подшипников качения с условными номерами 1 и 2 после их выхода из строя в процессе эксплуатации. Время наработки подшипника № 1 и № 2 составило, соответственно, 1287 часа и 72 часа.

На торцевых поверхностях и внешнем (посадочном) диаметре кольца подшипника № 1, а также на торцевых и внутренних поверхностях полуколец присутствуют следы абразивного изнашивания. На дорожке качения имеются участки выкрашивания металла как единичные мелкие, так и протяженные (до 30–35 мм), образовавшиеся в местах вдавливания шариков, а также отдельные поперечные трещины, ориентированные перпендикулярно к направлению скольжения (рис. 1). На поверхности шариков имеются следы абразивного износа, на одном из шариков присутствует выкрашивание размером ~ 5 мм (рис. 2). На наружном диаметре сепаратора имеются неравномерные следы абразивного

изнашивания, две глубокие кольцевые риски и фрагментирования поверхности, в окнах присутствуют следы приработки и углубления от шариков (рис. 3).

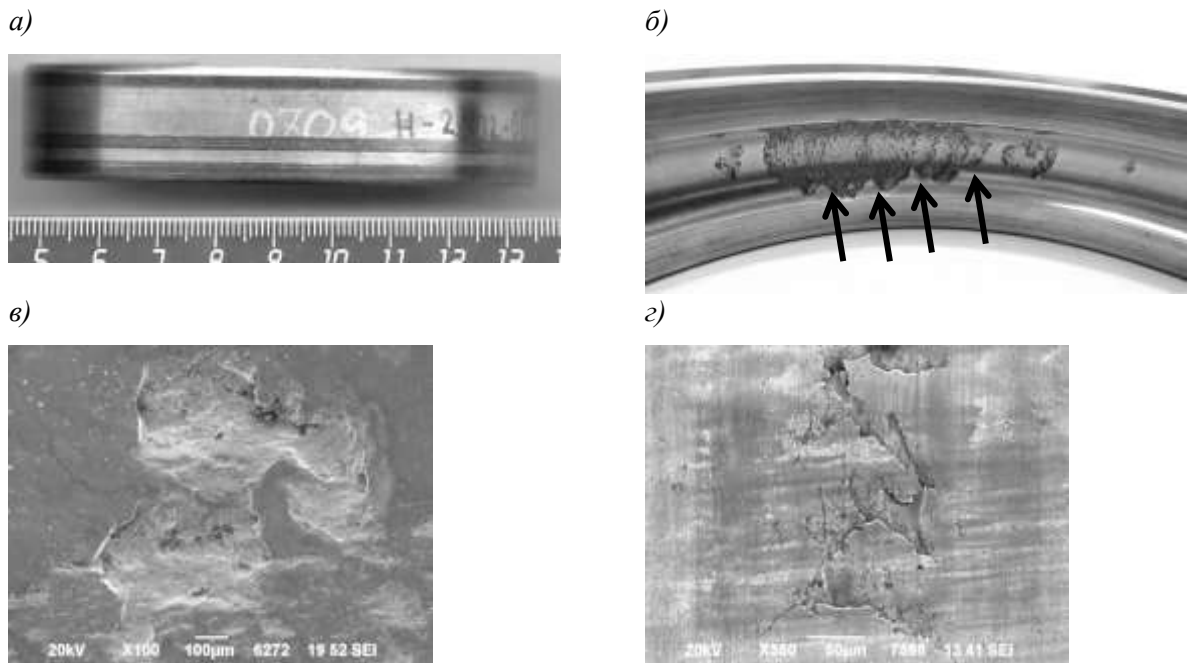


Рис. 1 – Наружное кольцо подшипника №1. а – следы абразивного изнашивания на внешнем диаметре наружного кольца; б – следы вдавливания шариков (стрелки), выкрашивания; в – выкрашивание на дорожке качения; г – выкрашивания и трещины на внешнем диаметре наружного кольца

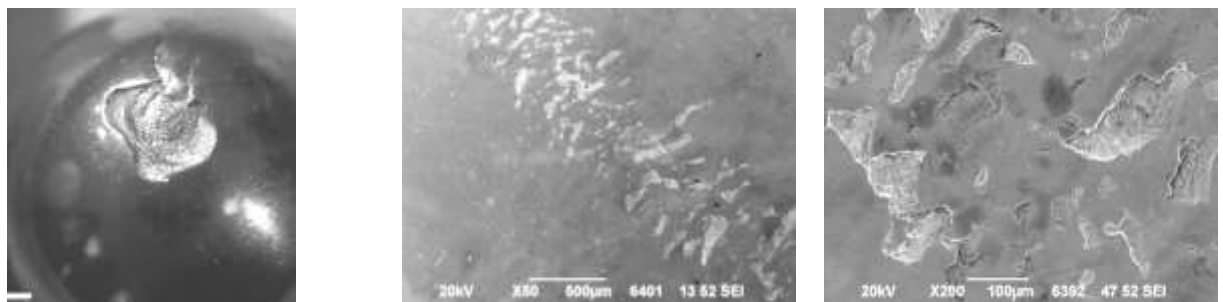


Рис. 2 – Выкрашивания на поверхности шарика подшипника № 1

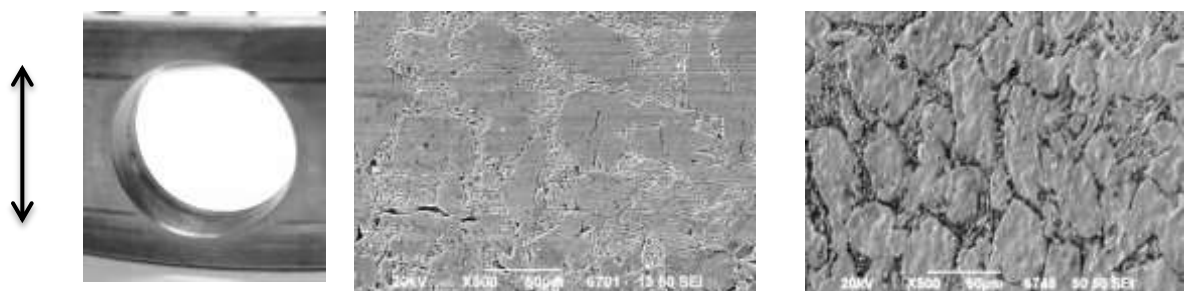


Рис. 3 – Состояние поверхности сепаратора подшипника № 1

На внешней стороне наружного кольца подшипника № 2 присутствуют следы абразивного изнашивания, выраженные в меньшей степени, чем в подшипнике № 1. На дорожке качения имеются множественные участки с выкрашиваниями металла (2–7 мм), смещенные от центра к торцу, что свидетельствует о воздействии на подшипник осевой нагрузки. Также на дорожке качения присутствуют многочисленные поперечные трещины, ориентированные перпендикулярно к направлению скольжения (рис. 4). На поверхности шариков имеются многочисленные выкрашивания металла, кольцевые следы приработки и трещины (рис. 5). На наружном диаметре сепаратора имеются неравномерные следы абразивного изнашивания, более выраженные вблизи одной из торцевых поверхностей, две глубокие кольцевые риски, в отдельных окнах присутствуют углубления от шариков и следы фрагментирования поверхности (рис. 6). На торцевых поверхностях внутренних полуколец (в том числе и сопрягаемых) и дорожке качения следы абразивного изнашивания отсутствуют.

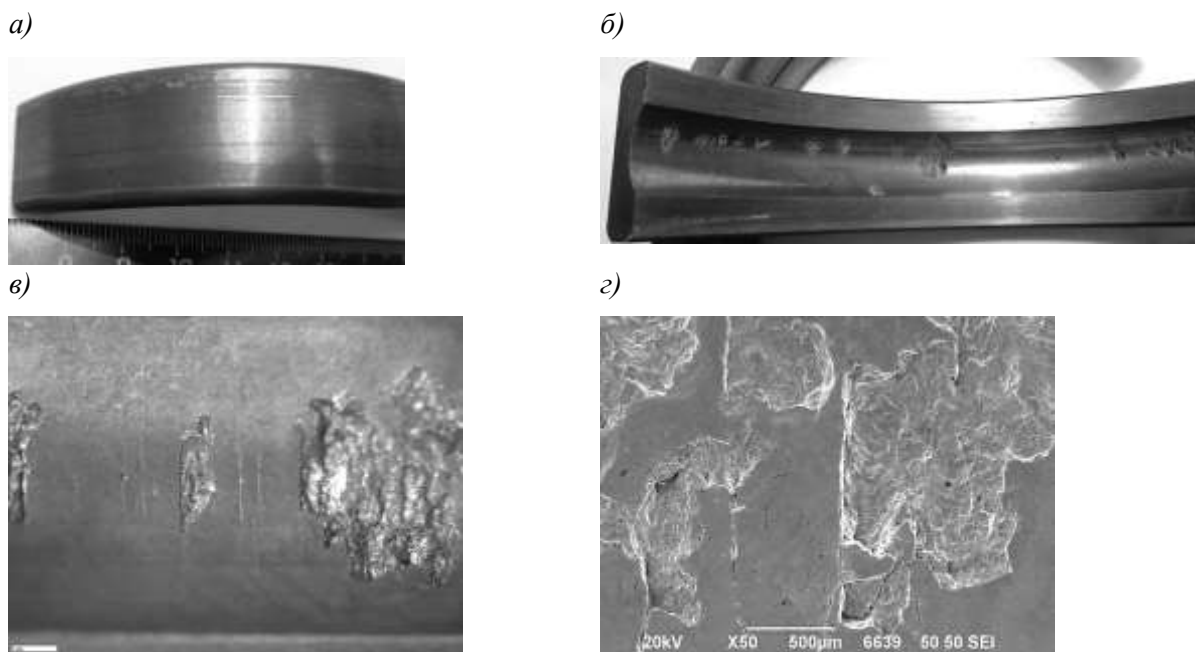


Рис. 4 – Наружное кольцо подшипника № 2. а – следы абразивного изнашивания на внешнем диаметре наружного кольца; б – выкрашивания на дорожке качения; в, г – трещины и выкрашивания на дорожке качения

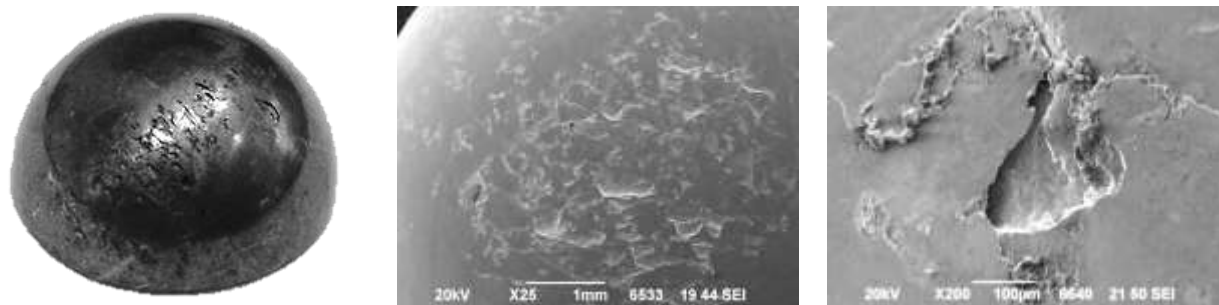


Рис. 5 – Выкрашивания на поверхности шарика подшипника № 2

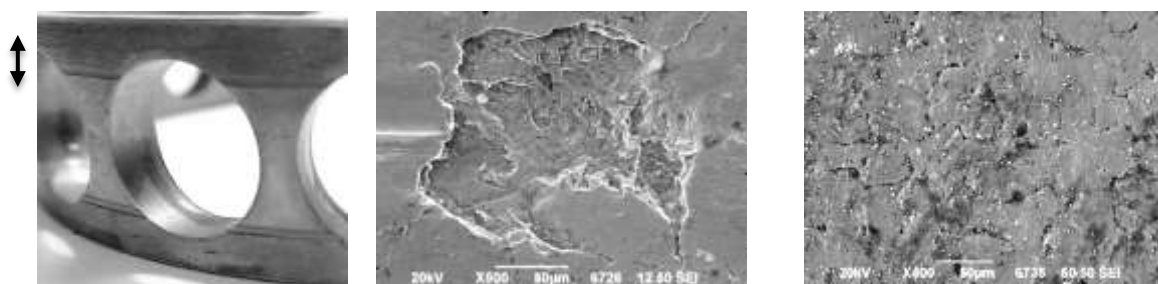


Рис. 6 – Состояние поверхности сепаратора подшипника № 2

По результатам химического анализа материал деталей подшипников №№ 1, 2 соответствует марке стали 8X4B9Ф2Ш (ЭИ347-Ш) согласно ТУ 14-1-2244-05. Материал сепараторов подшипников №№ 1, 2 соответствует бронзе марки БрАЖМц 10-3-1,5 согласно ГОСТ 18175-78.

По результатам химического анализа деталей было обнаружено, что в материале внутреннего полукольца подшипника № 1 наблюдается превышение по содержанию вольфрама, а в материале шариков – снижение содержания вольфрама и превышение по содержанию молибдена.

Согласно ТУ 14-1-2244-2005 наличие в стали молибдена более 0,30% до 0,60% не является браковочным признаком при условии снижения массовой доли вольфрама в стали на величину из расчета: 1% молибдена заменяют 2% вольфрама. Повышенное содержание вольфрама на поверхности косвенно свидетельствует о его массопереносе при выкрашивании карбидов вольфрама.

На дорожке качения подшипника № 1 наблюдаются выкрашивания материала, следы абразивного изнашивания, трещины, многочисленные

карбиды, как сохранившие связь с матрицей, так и выкрошившиеся (рис. 7). Есть участки, где трещины зарождаются непосредственно на карбидах (рис. 7 в, г). Наиболее наглядно это в режиме СОМРО, где изображение формируется в режиме обратно-отраженных электронов, при котором контраст определяется средним атомным номером фазы. Чем выше средний атомный номер исследуемой области (фазы), тем светлее выглядит данный участок (рис. 7 г, е).

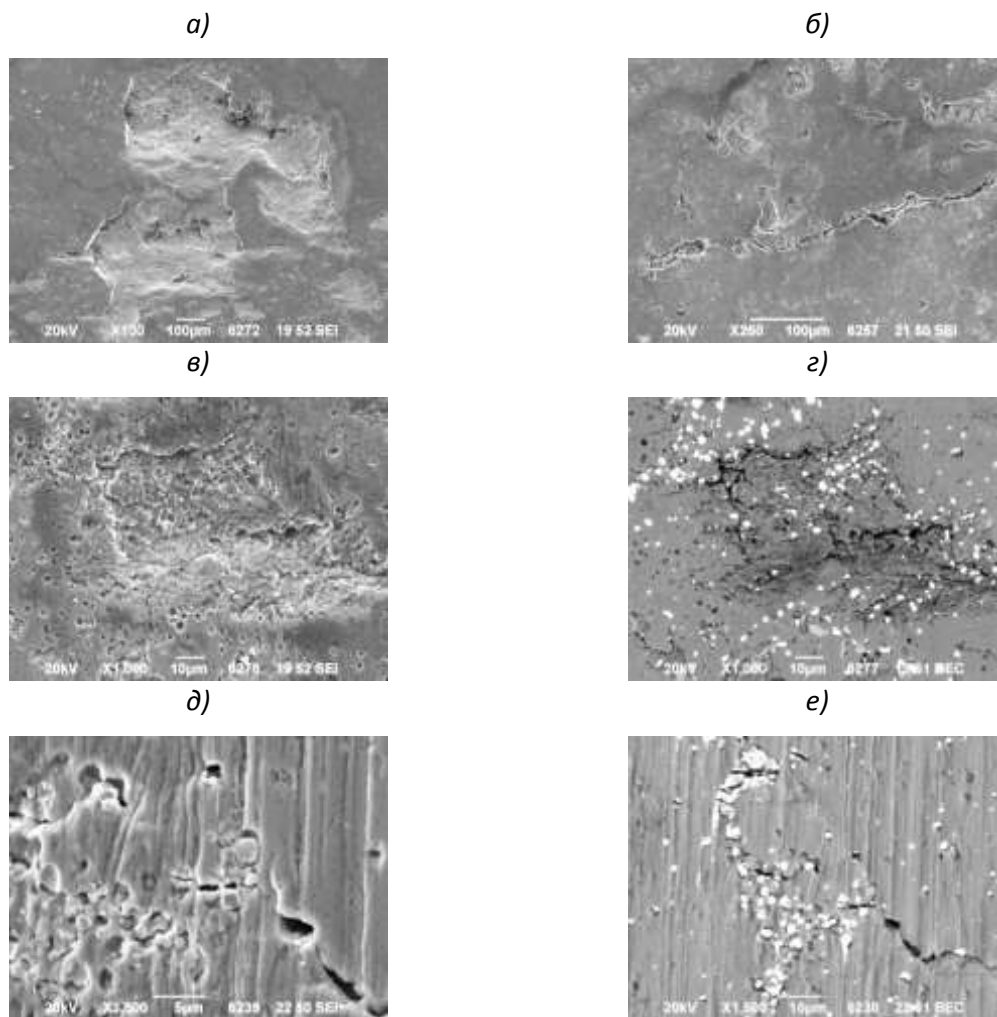


Рис. 7 – Состояние дорожки качения наружного кольца подшипника № 1. а – выкрашивание; б – мелкие выкрашивания, трещина; в – следы фреттинга на дорожке качения. Изображение во вторичных электронах; г – следы фреттинга на дорожке качения (там же); д – развитие трещин по карбидам. Изображение во вторичных электронах; е – развитие трещин по карбидам. Изображение в режиме СОМРО

Рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) было установлено, что в материале деталей подшипников №№ 1 и 2, изготовленных из стали ЭИ347-Ш, преобладают карбиды на основе вольфрама (W), ванадия (V) и

хрома (Cr) (рис. 8). В участках с выкрашиваниями присутствуют оксиды, образующиеся в процессе абразивного изнашивания поверхности. Посторонних включений в материале подшипников не выявлено.

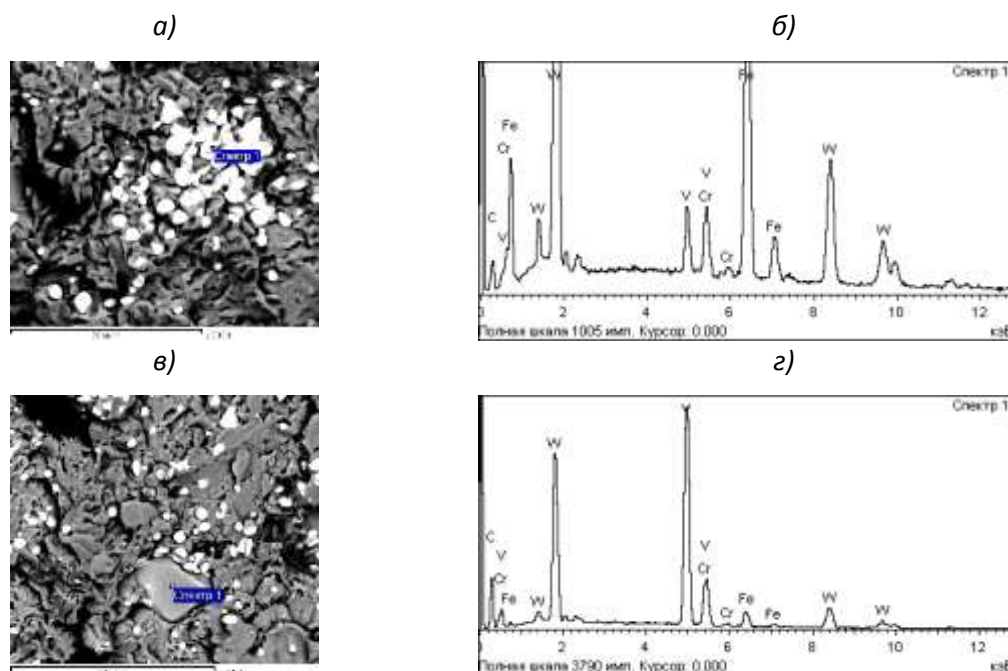


Рис.8 – Результаты РСМА. Вид типичных карбидов в режиме СОМРО.  
а, в – карбиды; б, г – спектры характеристического рентгеновского излучения

Фрактографический анализ вскрытых трещин в подшипниках №№ 1 и 2 показал, что они развиваются от дорожки качения и имеют усталостное строение. Глубина развития трещин в подшипнике № 1 и подшипнике № 2 достигает соответственно 0,7 мм и 1,0 мм. Посторонних включений и структурных изменений металла в очаговых зонах не выявлено. Трещины не имеют следов окисления и обезуглероживания, возникающих при воздействии повышенной температуры. Очагами зарождения усталостных трещин являются как карбиды, расположенные в приповерхностном слое, так и дефекты типа выкрашиваний поверхностного слоя, глубина которых составляет до 0,3 мм. В отличие от зоны развития усталостной трещины, в долоте разрушение проходит внутризеренно, с формированием мелкочапчатого рельефа (рис. 9).



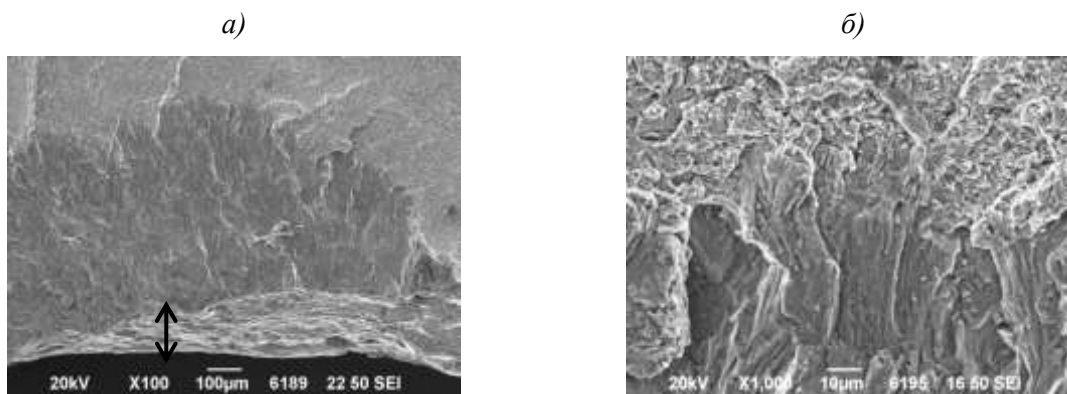


Рис. 9 – Строение вскрытой трещины на дорожке качения наружного кольца подшипника № 1. а – развитие усталостной трещины от выкрашиваний на дорожке качения.

Двойной стрелкой отмечена глубина дефекта;

б – переходная зона между усталостным и однократным разрушением

Оценка неметаллических включений (оксиды точечные, сульфиды) производилась на нетравленных шлифах, изготовленных из дефектных и бездефектных участков стальных деталей подшипников №№ 1, 2 методом сравнения с эталонными шкалами при просмотре всей площади шлифов в соответствии с ГОСТ 1778-70, вариант Ш4.

Загрязненность металла стальных деталей подшипников не превышает 1 балла по каждому типу неметаллических включений.

На шлифах, изготовленных из наружных колец подшипников №№ 1 и 2 перпендикулярно дорожке качения, присутствуют трещины, распространяющиеся на глубину до 0,5-0,6 мм и подповерхностные трещины, расположенные параллельно дорожке качения (рис. 10). Наличие подобных трещин указывает на воздействие повышенных нагрузок в процессе эксплуатации. На шлифах, изготовленных из шариков, присутствуют выкрашивания. Границы всех дефектов не имеют следов окисления и обезуглероживания, что было подтверждено измерением микротвердости от поверхности вглубь детали.

а)

б)

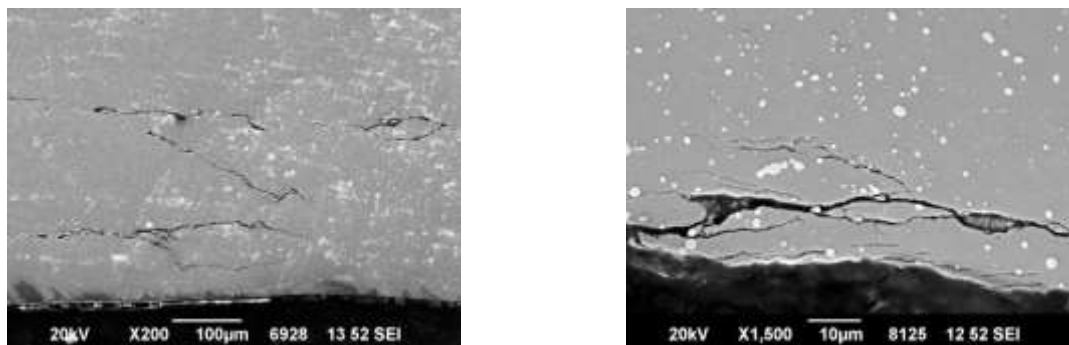


Рис. 10 – Подповерхностные трещины, развивающиеся от дорожек качения наружных колец подшипников №№ 1 и 2

Твердость деталей подшипников, изготовленных из стали 8Х4В9Ф2-Ш составляет 60-61 HRC, что соответствует требованиям чертежа ( $\geq 60$  HRC).

Прижогов и следов обезуглероживания на поверхности деталей подшипников №№ 1 и 2 не обнаружено, что подтверждается измерениями микротвердости.

Микроструктура колец и шариков подшипника представляет собой мелкоигльчатый мартенсит и карбиды, что характерно для упрочняющей термообработки стали ЭИ347-Ш. Структурных изменений в материале деталей подшипников не выявлено. Карбидная неоднородность исследуемых деталей не превышает 3-4 балла по ТУ14-1-2244-77.

Микроструктура сепараторов подшипников №№ 1 и 2 изготовленных из бронзы БрАЖМц 10-3-1,5 представляет собой  $\alpha$ - твердый раствор, эвтектоидную смесь и Fe-составляющую. Дефектов структуры не выявлено. Твердость сепараторов составляет 120-140 НВ.

Настоящим исследованиями не подтверждены ранее сделанные предположения о связи поверхностных дефектов в виде трещин с наличием повышенного содержания общего и диффузионно-подвижного водорода в поверхностном слое, поскольку его содержание не превышало, соответственно, 0,9 ppm и 0,28 ppm.

## Заключение

В результате комплексного исследования установлено, что в подшипниках № 1 и № 2 выявленные дефекты делятся на два типа:

– возникшие вследствие воздействия высоких эксплуатационных нагрузок (вмятины от шариков, выкрашивания поверхностного слоя, поверхностные трещины, расположенные перпендикулярно дорожке качения, подповерхностные трещины, расположенные преимущественно параллельно дорожке качения);

– возникшие вследствие абразивного износа (царапины, выкрашивания карбидов, следы фреттинга), обусловленного недостатком смазочного материала.

Очагами зарождения усталостных трещин являются как карбиды, расположенные в приповерхностном слое, так и дефекты типа выкрашиваний поверхностного слоя. Наличие обнаруженных трещин указывает на воздействие повышенных нагрузок в процессе эксплуатации и, в данных конкретных случаях, не связано с наличием содержания общего и диффузионно-подвижного водорода в поверхностном слое.

Дополнительно было выявлено, что присутствие оксидов на поверхности привело к ее абразивному изнашиванию, что, в свою очередь, способствовало усталостному выкрашиванию металла и появлению выбоин.

При этом, в подшипнике № 1 с наработкой 1287 часа, дефекты расположены по центру дорожки качения, что свидетельствует о качественной установке и соосности деталей, а в подшипнике № 2, наработка которого составила всего 72 часа, выявленные дефекты смещены к торцевой поверхности наружного кольца, что указывает на воздействие осевой нагрузки, возникшей вследствие незначительного перекоса при монтаже.

Так как по химическому составу, механическим свойствам и микроструктуре материал соответствует требованиям нормативной документации, и досрочный выход из строя не связан с качеством изготовления подшипников, то качество сборки и установки детали является

решающим фактором, обеспечивающим длительность эксплуатации. Таким образом, с целью предотвращения выхода механизмов из строя рекомендовано усиление контроля качества сборки и монтажа детали в узел изделия, а также контроль и проверка качества смазочного материала.

Автор выражает признательность специалистам АО «ОДК-Климов» А.А. Живушкину, С.В. Малининой и Музафаровой С.Р. за помощь и консультации, оказанные при выполнении работы и написании данной статьи.

#### Литература

1. Черменский О.Н., Федотов Н.Н., Подшипники качения: Справочник-каталог.-М.: Машиностроение, 2003.
2. Спришевский А.М., Подшипники качения. М: Машиностроение. 1968. 632 с.
3. Чичинадзе А.В., Браун Э.Д., Буше И.А., Буяновский И.А. и др., Основы трибологии (трение, износ, смазка) М.: Центр "Наука и техника", 1995. – 778 с.
4. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники / Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С. 520–530.
5. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники / Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 5. С. 7–27.
6. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение / Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2–14.
7. Беркович М.С., Долговечность подшипников качения в условиях несоосности их колец // Вестник машиностроения. 1983. - №10. С. 9–12.
8. Орлов М.Р., Григоренко В.Б., Морозова Л.В., Наприенко С.А., Исследование эксплуатационных разрушений подшипников методами оптической, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа // Труды ВИАМ. 2016. №1 (37). С.62–79.

9. Музафарова С.Р., Иванова Т.О., Севальнев Г.С. Исследование возможных факторов, влияющих на эксплуатационную стойкость подшипников качения в авиационных газотурбинных двигателях. Климовские чтения - 2018. Перспективные направления развития авиадвигателестроения. - СПб.: Скифия-принт, 2018. С. 393–398.

10. 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. С. 3–33.

11. Быценко О.А., Григоренко В.Б., Лукина Е.А., Морозова Л.В. Развитие методов металлофизических исследований: методологические вопросы и практическая значимость / Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 498–515.

12. Чабина Е.Б., Алексеев А.А., Филонова Е.В., Лукина Е.А. Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материалов / Труды ВИАМ. 2013. № 5. С. 6.

13. Бронфин М.Б., Алексеев А.А., Чабина Е.Б. Металлофизические исследования. Возможности и перспективы / Авиационные материалы 75 лет. Избранные труды. Юбилейный научно-технический сборник. Москва, 2007. С. 353–365.

УДК669.14.018:629.7.018.4

**Малоцикловая усталость стали ЭП-517  
при плоском напряженном состоянии.  
Обзор критериев эквивалентных напряжений**

Шибяев С.А.<sup>1</sup>; Голубовский Е.Р.<sup>1</sup>, д.т.н.

sashibaev@ciam.ru

<sup>1</sup>ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», Москва

***Аннотация:***

*Актуальной проблемой оценки усталостных характеристик материалов является установление критериев эквивалентности напряженных состояний. Для установления этих критериев оказывается необходимым проведение усталостных испытаний при стандартном одноосном и сложных напряженных состояниях (СНС).*

*В настоящей работе исследованы закономерности циклической долговечности нержавеющей стали ЭП-517 (15X12H2МВФАБ) при плоском напряженном состоянии (растяжение + кручение).*

***Ключевые слова:***

*малоцикловая усталость, напряженное состояние, критерии эквивалентности, жаропрочная сталь, Low Cycle Fatigue, Stress State, Equivalence Tests, Heat Resistant Steel.*

## Введение

подавляющее большинство деталей машин работает в условиях сложного напряженного состояния.

При этом в справочниках, марочниках и прочей технической литературе, как правило, имеется информация о прочностных характеристиках материала только при одноосном растяжении.

В связи с этим всегда актуальным остается вопрос установления некоего моста, позволяющего точно связать существующее напряженно-деформированное состояние (НДС) детали с одноосным.

Таковыми мостами при расчетах НДС деталей являются критерии эквивалентности напряженных состояний.

Критериями, наиболее полно учитывающими прочностные характеристики материалов, является 4-х параметрический критерий Биргера [1,2]:

$$\sigma_{экр} = \lambda_0 \sigma_i + \lambda_1 \sigma_1 + \lambda_2 \sigma_2 + \lambda_3 \sigma_3,$$

дальнейшим развитием которого является 5-и параметрический критерий, предложенный в работе [3]:

$$\sigma_{экр} = \lambda_1 \sigma_1 + \lambda_2 \sigma_2 + \lambda_3 \sigma_3 + \lambda_4 \sigma_i + \lambda_5 \sigma_0,$$

где  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  – главные нормальные напряжения ( $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ );  $\sigma_i$  – интенсивность главных напряжений;  $\sigma_0$  – шаровой тензор;  $\lambda_i$  – параметры материала.

Однако, для установления всех вышеперечисленных параметров требуется проведение ряда испытаний при большом количестве напряженных состояний, что делает подобное исследование чрезвычайно затратным.

В практике, как правило, применяются критерии, являющиеся частными случаями вышеупомянутых.

Критерии:

- Мизеса –  $\sigma_{экв} = \sigma_i$ ,
- Сдобырева –  $\sigma_{экв} = 0,5(\sigma_i + \sigma_1)$ ,
- Кулона –  $\sigma_{экв} = 2\tau_{max} = \sigma_1 - \sigma_3$ ,
- Писаренко-Лебедева –  $\sigma_{экв} = \chi\sigma_i + (1-\chi)\sigma_1$ ,
- Джонсона –  $\sigma_{экв} = \sigma_1$ ,
- 2-хинвариантный критерий [3] –  
 $\sigma_{экв} = \lambda\sigma_i + 3(1-\lambda)\sigma_0$ ,

где  $\chi = \sigma_{Всж} / \sigma_{Вр}$ .

Однопараметрические критерии Мизеса (гипотеза энергии формоизменения), Кулона (максимальные касательные напряжения), Джонсона (первое главное напряжение) доступны в любых современных вычислительных пакетах. Их использование позволяет оперативно оценивать напряженно-деформированное состояние деталей, имея только информацию о материале, полученную при стандартных одноосных испытаниях.

Тем не менее далеко не всегда однопараметрические критерии достоверно оценивают НДС. В то же время повысить точность расчета позволяет применение многопараметрических критериев.

Так, критерий Писаренко-Лебедева, являясь двухпараметрическим, позволяет учитывать различие свойств материала при растяжении и сжатии. Соответственно, требуется проведение испытаний материала как при одноосном растяжении, так и при сжатии.

В работе [3] был разработан двухпараметрический критерий, являющийся частным случаем критерия Биргера, позволяющий описать НДС материала, зная его характеристики при двух напряженных состояниях (например, растяжение и растяжение + кручение).

В любом случае только проведение ряда усталостных испытаний при нескольких напряженных состояниях позволяет достоверно оценить применимость тех или иных критериев эквивалентности напряженных состояний.



В данной работе исследуется преимущество одних критериев над другими для оценки циклической долговечности при СНС на примере жаропрочной коррозионнотстойкой деформируемой стали ЭП-517.

### **Образцы и методика проведения испытаний**

Объект испытаний – цилиндрические тонкостенные образцы (рис. 1). Соотношение среднего диаметра к толщине стенки  $D_{cp} / \delta = 27 > 20$ .

Образцы изготовлены механически из прутка.



Рис. 1 – Цилиндрический тонкостенный образец  
( $l_{общ} = 137$  мм,  $D_{раб} = 28$  мм,  $d_{раб} = 26$  мм,  $\delta = 1$  мм)

Методика испытаний на малоцикловую усталость (МЦУ) соответствовала требованиям стандарта [1].

Испытания проводились на аттестованной испытательной установке, представленной на рис. 2.



Рис. 2 – Сервогидравлическая испытательная установка POZ 0909 фирмы K.Schenck (Германия) с системой управления фирмы ViSS (Индия), макс. нагрузка 630 кН, макс. момент силы 8 кН·м

Образец закреплялся в установку с помощью специальной оснастки, исключающей его проскальзывание как при растяжении, так и при кручении.

Испытания на МЦУ проводились при контроле осевой нагрузки и крутящего момента при температуре 20°C. Соотношения главных напряжений  $\sigma_3/\sigma_1$  составили:

- 1) 0 (одноосное растяжение);
- 2) -0,84 (для образцов с  $\sigma_{xx} = 100 \text{ МПа} = \text{const}$ ,  $\tau_{xy} = \text{var} (0 \dots \text{max})$ );
- 3) -0,38 ( $(\sigma_{xx})' = (\tau_{xy})'$  – частоты растяжения и кручения равны и синфазны).

Частота испытаний  $f = 0,5-2,0$  Гц. Частота испытания выбиралась такой, чтобы не допускать разогрева образца более чем на 2°C. При этом принималось допущение, что в данном диапазоне частота не оказывает влияния на циклическую долговечность образцов из данного материала.

Контролируемые параметры цикла – минимальные и максимальные усилия растяжения и кручения в цикле -  $F_{min}$ ,  $F_{max}$ ,  $M_{min}$ ,  $M_{max}$  и фазовый угол  $\varphi_{F-M}$ .

Напряжения  $\sigma_{xx}$ ,  $\tau_{xy}$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_3$  рассчитывались из следующих соотношений [1,2]:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= F/\pi D_{ср} \delta \\ \tau_{xy} &= 2M/\pi D^2_{ср} \delta \\ \sigma_{1,3} &= 0,5(\sigma_{xx} \pm (\sigma_{xx}^2 + 4\tau_{xy}^2)^{0,5}) \end{aligned} \right\} (1)$$

В результате испытаний определялось число циклов до разрушения  $N_f$ . Критерий разрушения – появление трещины.

### **Анализ результатов испытаний на основе критериев эквивалентных напряжений**

Вид образцов после испытаний представлен на рис. 3.

На рис. 3а и 3б показана типовые образцы, испытанные при одноосном растяжении ( $\sigma_3/\sigma_1 = 0$ ) и при растяжении и небольшом кручении ( $\sigma_3/\sigma_1 = -$

0,38). При таких видах нагружения сначала появлялась усталостная трещина, после чего происходило разрушение образца без потери его устойчивости.

При этом при практически чистом кручении ( $\sigma_3/\sigma_1 = -0,84$ ) появление усталостной трещины перед разрушением происходило лишь при достаточно низких (близких к упругим) напряжениях кручения. Циклическая долговечность при этом соответствовала скорее многоциклового усталости (МЦУ). Такие образцы разрушались после  $(1...2) \cdot 10^5$  циклов. Небольшое увеличение крутящего момента в попытках получить малоциклового разрушение приводило к потере устойчивости образцов (рис. 3в).

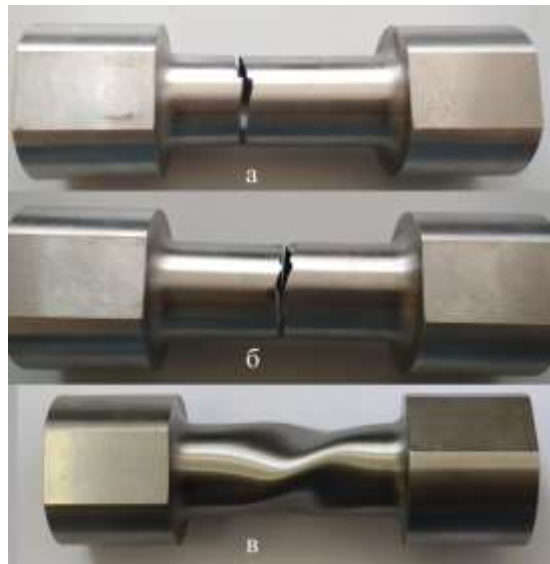


Рис. 3 – Вид образцов после испытания: а – одноосное растяжение ( $\sigma_3/\sigma_1=0$ ); б – растяжение+кручение ( $\sigma_3/\sigma_1=-0,38$ ); в – потеря устойчивости при почти чистом кручении

Результаты испытаний образцов на МЦУ приведены на рис. 4. Экспериментальные точки соответствуют эквивалентным напряжениям, полученным по различным критериям. Для получения кривых МЦУ обработка экспериментальных данных осуществлялась по степенной и экспоненциальной моделям:

$$N_f = A(\Delta\sigma)^{-n} \quad (2)$$

$$N_f = B \exp(-\beta\Delta\sigma) \quad (3)$$

В качестве критерия оценки адекватности моделей (2-3) использовался коэффициент детерминации  $R^2$ .

В результате обработки данных было установлено, что кривые МЦУ, полученные по уравнению (3) имеют более высокое значение  $R^2$ .

Из рис. 4 видно, что ряд критериев (Кулона, Мизеса, Писаренко-Лебедева) не позволяет построить МЦУ-кривые с высокой статистической достоверностью. Применительно к малоцикловой усталости стали ЭП-517 данные широко используемые критерии дают высокий разброс результатов.

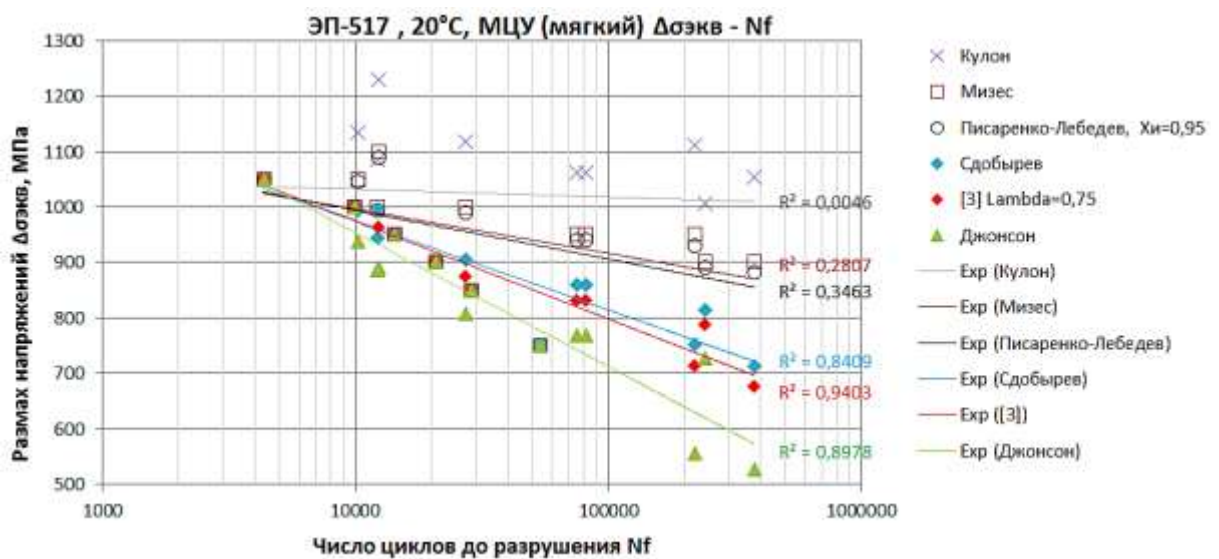


Рис. 4 – Результаты испытаний тонкостенных трубчатых образцов из сплава ЭП-517 при плоском напряженном состоянии

В то же время критерии Сдобырева, Джонсона, 2-хинвариантный критерий дают достаточно надежную усталостную кривую.

Так, двухинвариантный критерий [3] дает наивысшее значение  $R^2$  при необходимости проведения испытания при двух напряженных состояниях.

Следует также отметить, что однопараметрический критерий Джонсона (первое главное напряжение) также дает достоверную кривую и при этом не требует проведения дополнительных испытаний за исключением стандартных.

Отсюда можно сделать вывод о том, что для характеристик малоциклового усталости стали ЭП-517 при плоском напряженном состоянии (растяжение + кручение:  $\sigma_1 > 0$ ,  $\sigma_3 < 0$ ) важнейшую роль играет первое главное напряжение, в то время как сжимающие напряжения на циклическую долговечность влияния не оказывают.

Данный вывод может быть чрезвычайно полезен при расчетах ресурса деталей.

### **Выводы**

1) Проведен обзор критериев эквивалентных напряженных состояний.  
2) Представлены данные по результатам испытаний трубчатых образцов из стали ЭП-517 на малоцикловую усталость при трех видах напряженного состояния – растяжении, комбинации растяжения с кручением и почти чистом кручении. Температура испытаний 20°C.

3) По результатам испытаний установлено, что критерии Кулона, Мизеса, Писаренко-Лебедева не могут быть использованы для адекватной оценки эквивалентных напряжений при определении характеристик МЦУ при плоском напряженном состоянии сплава ЭП-517. В то же время критерии Сдобырева, Джонсона, двухинвариантный критерий [3] позволяют дать достоверную оценку характеристикам малоциклового усталости данной стали.

4) Для характеристик малоциклового усталости стали ЭП-517 при плоском напряженном состоянии (растяжение + кручение:  $\sigma_1 > 0$ ,  $\sigma_3 < 0$ ) важнейшую роль играет первое главное напряжение, в то время как сжимающие напряжения на циклическую долговечность влияния не оказывают.

### **Литература**

1. Биргер И.А., Шорр Б.Ф., Иосилевич Г.Б. Расчет на прочность деталей машин: справочник. 3-е издание. М.: Машиностроение, 1979. – 702 с. ил.

2. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. М.: Машиностроение, 1998. – 464 с.

3. Голубовский Е.Р., Подъячев А.Н. Оценка длительной прочности при сложном напряженном состоянии никелевых сплавов с поликристаллической и монокристаллической структурами. М.: Проблемы прочности, 1991, №6, С. 17–22.

4. ГОСТ 25.502. Расчеты и испытаний на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. Методы испытаний на усталость. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 34 с.

УДК 621.79

**Новый способ сварки толстолистовой броневой стали  
с повышенной бронестойкостью и технологической  
прочностью шва**

Арцруни А.А.<sup>1</sup>; Зыков Н.Т.<sup>1</sup>;

Иванов К.Д.<sup>1</sup>; Зажиллов А.А.<sup>1</sup>

mail@niistali.ru

<sup>1</sup>АО «НИИ стали», г. Москва, Россия

***Аннотация:***

*Обсуждается новый способ сварки толстолистовой броневой стали. Основой способа является каскадная, многорядная сварка, характеризующаяся последовательным, постепенным наложением ныряющего шва. Предложенный способ оптимален при больших длинах сварного шва трудносвариваемых металлов и сплавов.*

***Ключевые слова:***

*сварка, броневая сталь*

Существующие в настоящее время варианты химического состава толстолистовых сплавов как отечественных, так и зарубежных представлены сталями с содержанием углерода от 0,3 до 0,4% и относятся к трудносвариваемым мартенситным сплавам, что выражается в ярко выраженной склонности к трещинообразованию в процессе сварки. Или, иначе говоря, характеризуются низкой технологической прочностью. Это делает операцию сварки достаточно трудоемкой и кропотливой, требующей постоянного контроля за следующими видами дефектов в сварных конструкциях:

- горячие кристаллические трещины, возникающие в швах при их затвердевании;
- холодные трещины в зоне термического влияния (ЗТВ) (отколы);
- холодные трещины в зоне сплавления (отрывы).

Назовем ряд общеизвестных проб для исследования макро- и микроструктуры металла шва зоны термического влияния (пробы осматривают через трое суток после окончания сварки), внутренние горячие трещины анализируются на сварных валиках, наплавляемых в свариваемом металле в специально проточенных канавках с углом разделки  $60^\circ$  (см. рис. 1а, б, в).

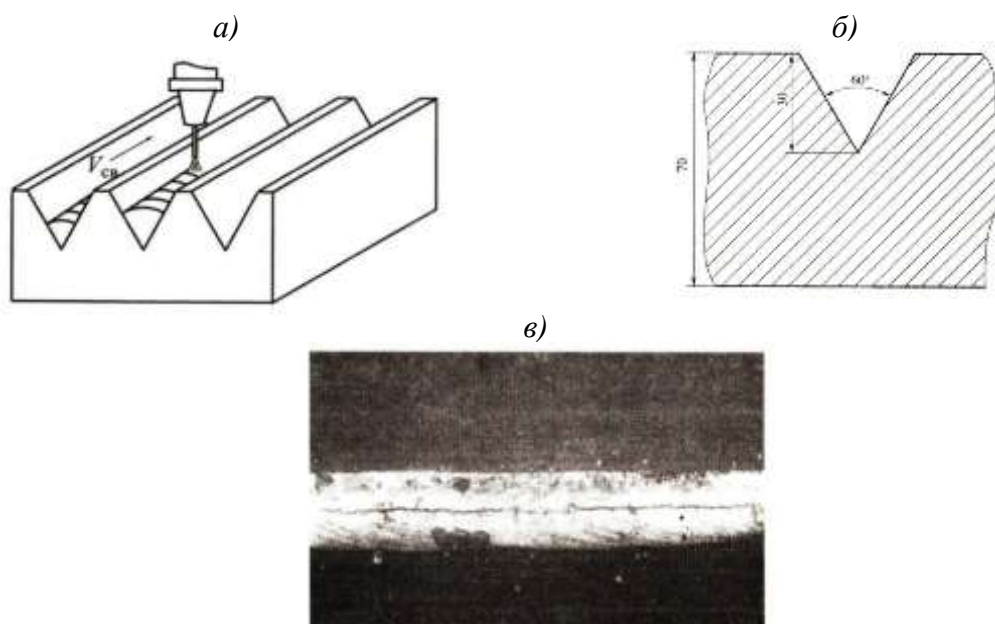


Рис. 1 – а) Проба на горячие трещины; б) Сечение пробы; в) Вид горячей трещины



Испытания сталей на образование горячих сварных трещин в зависимости от технологии сварки и состава сварочных материалов проводят по ГОСТ 26389-84. Количественным критерием стойкости металла швов против образования горячих трещин является максимальный сварочный ток ( $I_{кр}$ ) при постоянной скорости сварки или максимальная скорость сварки ( $V_{кр}$ ) при постоянном значении сварочного тока, при которых в металле швов не образуется горячая трещина. Наплавка проводится за один проход полуавтоматом «Кемпи» PS-500, проволокой диаметром 2 мм. Длина валика более 300 мм (см. рис. 2).

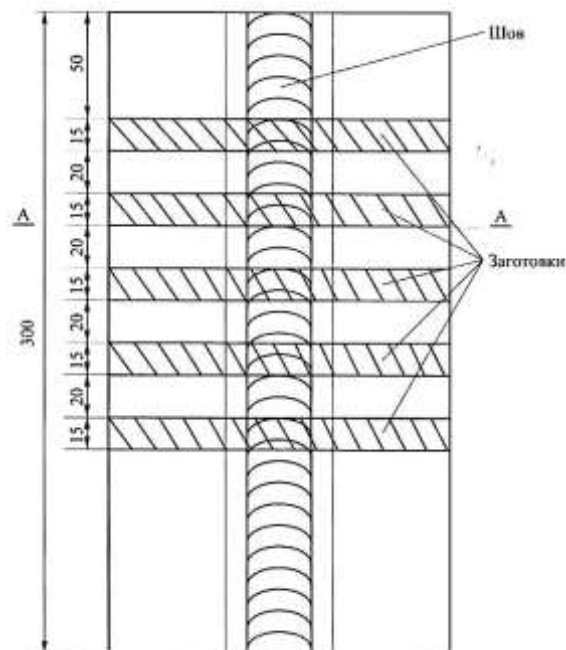


Рис. 2 – Схема вырезки проб для контроля горячих трещин

*Исследование склонности сварных соединений к образованию холодных трещин в околошовной зоне и металле шва.* На образование холодных трещин в сварных соединениях влияют следующие факторы:

1. Образование в различных зонах сварного соединения мартенситных структур, характеризующихся высокими внутренними напряжениями 2-го и 3-го рода (при высоких скоростях охлаждения сварного соединения).
2. Жестко-напряженное состояние (сварка металла больших толщин).

3. Повышенное содержание водорода в сварном соединении. Исследование влияния первых двух факторов на склонность сварных соединений к холодным трещинам производится по методике сварки «жестких» проб и контролем их макроструктуры. Проверку выполняют не менее чем на трех пробах. Пробы на холодные трещины и результаты исследования представлены на рис. 3, 4, 5.

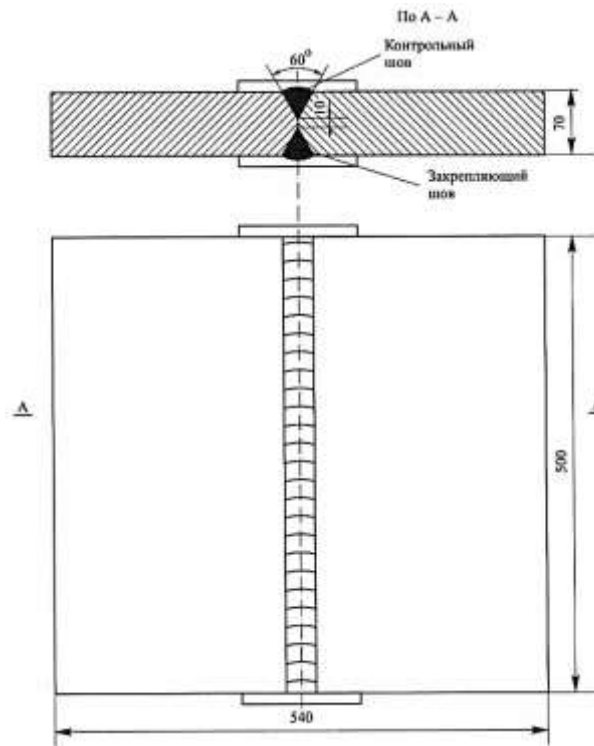


Рис. 3 – Схема «жесткой» пробы для определения стойкости против образования холодных трещин

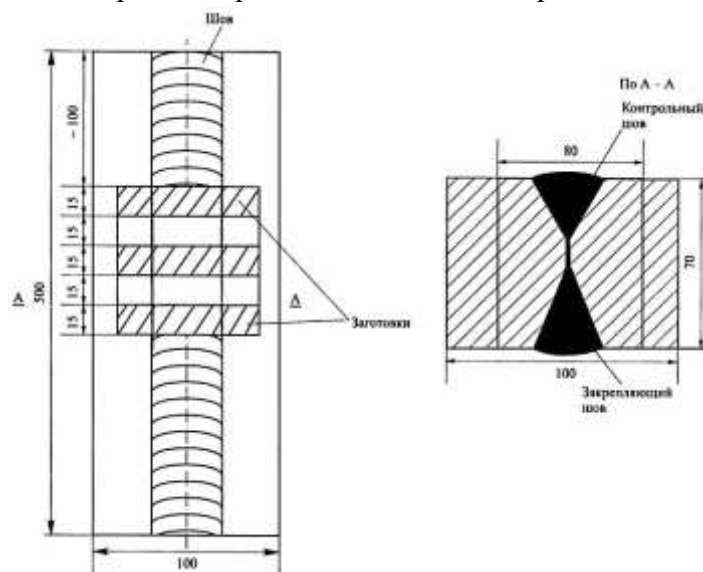


Рис. 4 – Схема вырезки заготовок для контроля холодных трещин

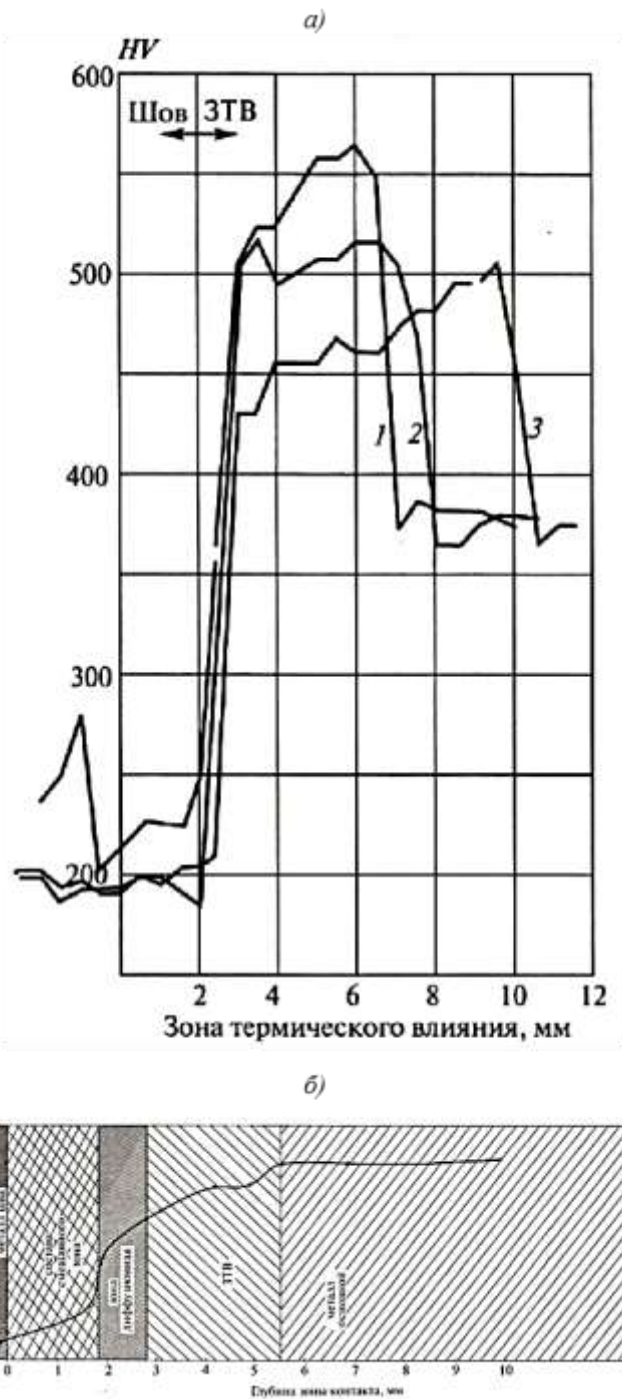


Рис. 5 – Изменение характеристик металла шва: а) твердости НВ; б) количества карбидной фазы по глубине сварной зоны и зтв

Основной характеристикой обсуждаемого нового способа сварки является идея **каскадной**, многорядной сварки, характеризующаяся последовательным, постепенным наложением **ныряющего** шва (см. рис. 6 и рис. 7).

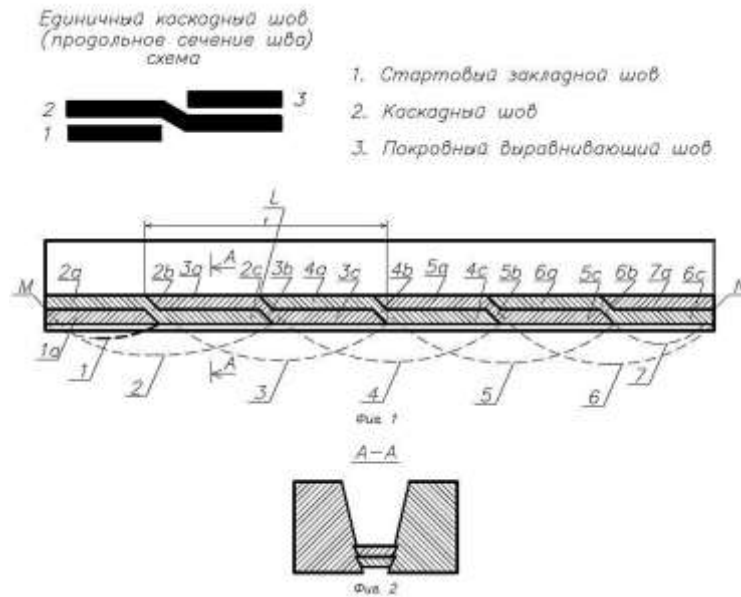


Рис. 6 – Технологическая схема каскадного шва и закладка первых корневых швов

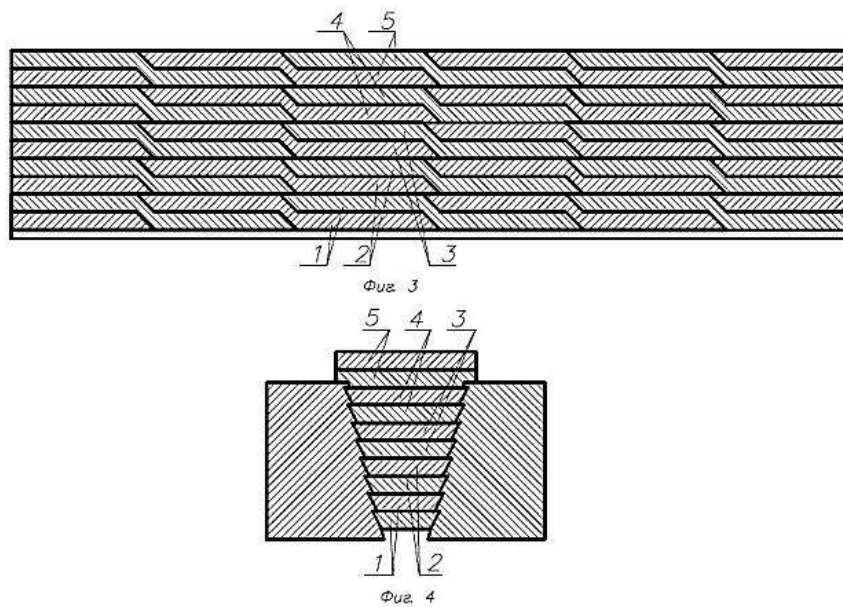


Рис. 7 – Полный набор каскадных швов

В данном сообщении обсуждается наиболее сложный тип сварки – сварка толстолистовой броневой стали, однако представленный способ прошел достаточно широкую апробацию на основных броневых материалах – алюминиевой танковой броне (сплавы АБТ-101 и АБТ-102), а также слойной алюминиевой броне типа ПАС. Оценка бронестойкости шва

осуществлялась на так называемой «Н» пробе (см. рис. 8) и дала устойчивые положительные результаты.

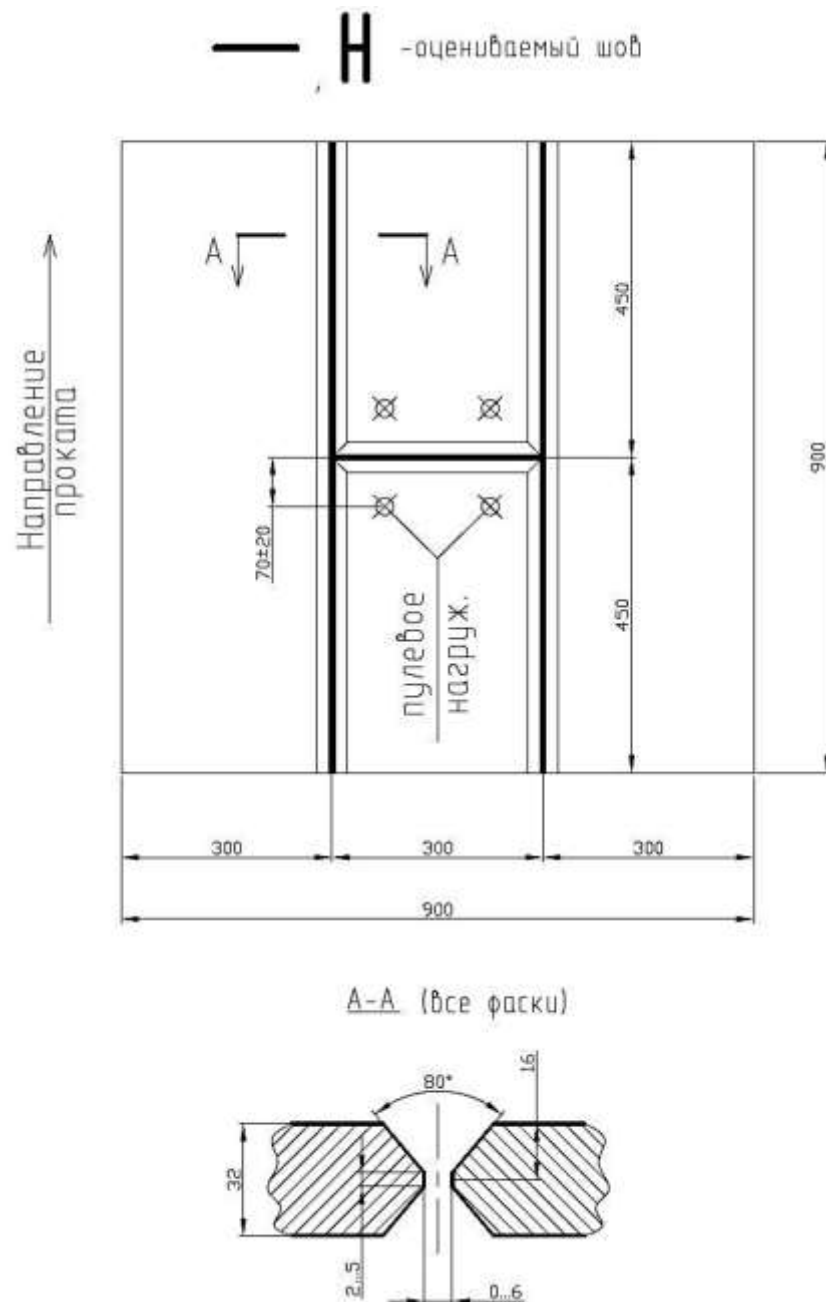


Рис. 8 – Сварная проба для стрельбовых испытаний

Предложенный способ оптимален при больших длинах сварного шва трудносвариваемых металлов и сплавов, так как заполнение шва осуществляется постепенно, зона термического влияния минимальная, не требуется охлаждение и происходит меньший отпуск металла по всей длине сварного шва, в связи с этим возникает меньшая деформация изделия и увеличивается производительность за счет простоты наложения шва.

## Литература

1. Патент на изобретение №2521922 от 24.07.2012 г. «Способ получения сварного шва при сварке или наплавке изделий из трудносвариваемых металлов и сплавов», авторы Арцруни А.А., Зыков Н.Т.
2. Словарь-справочник «Сварка металлов» под ред. К.К. Хренова. Наукова думка. Киев. 1974.
3. Арцруни А.А., Купрюнин Д.Г. Алюминиевая броня для военной техники. Теория, технология, практика. Изд. РадиоСофт. М. 2017.

УДК 621.785.532

## **Моделирование процесса азотирования серого чугуна**

Назарова М.А.<sup>1</sup>; Ахметшин И.Ф.<sup>1</sup>; Бронская В.В.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Фаттахов А.А.<sup>1</sup>; Аминова Г. А.-Б.<sup>1</sup>, д.т.н.; Шайхетдинова Р.С.<sup>1</sup>

mashynia-lovely@mail.ru, ilgiz20091@mail.ru; dweronika@mail.ru;  
fattachov153@mail.ru; a\_guzel@mail.ru.; rami29@yandex.ru

<sup>1</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань*

### ***Аннотация:***

*Представлена математическая модель процесса азотирования серого чугуна с целью прогнозирования глубины слоя азотирования, профиля концентрации азота и поверхностной прочности.*

### ***Ключевые слова:***

*потенциал азотирования, диффузия, серый чугун, поверхностный слой.*

Параметры процесса азотирования, такие как коэффициенты диффузии и массоотдачи газа оказывают существенное влияние на азотирование слоя металла. Проведено численное моделирование процесса азотирования, с целью определения глубины слоя и профиля концентрации азота. Азотирующий слой увеличивается с увеличением времени и температуры азотирования, тогда как концентрация азота на поверхности уменьшается. Результаты показывают, что потенциал азотирования практически не влияет на глубину, тогда как имеет большое влияние на концентрацию азота на поверхности и химический состав слоя.

Химико-термическая обработка заключается в диффузионном насыщении поверхностного слоя металла или сплава с неметаллами (C, N, B, Si и др.) или с металлами (Al, Cr и др.) путем выдержки при определенной температуре в активной жидкости или газовой среде. На поверхности нагретого изделия происходит взаимодействие между металлом и насыщающей средой. Азотирование - вид химико-термической обработки, при которой поверхность изделий, с целью повышения поверхностной твердости, износостойкости, усталостной выносливости, теплостойкости и коррозионной стойкости, насыщают азотом.

Газовое азотирование является типичной термохимической обработкой поверхности, при которой азот переносится из газообразного аммиака на поверхность заготовки, образуя гамма-фазу ( $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N) и эpsilon-фазу ( $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N) [1–3]. При концентрации азота в  $\epsilon$ -фазе на уровне 10-11% слой начинает охрупчиваться и снижается его твердость. Поэтому при азотировании не рекомендуется превышать азотный потенциал выше 10%.

После азотирования можно выделить так называемый составной слой и зону диффузии, которые способны улучшить износостойкость и коррозионную стойкость материалов и повысить усталостную прочность соответственно [4–5]. Параметры процесса азотирования, такие как время, температура и потенциал, оказывают большое влияние на формирование



слоя азотирования и в основном определяются опытным путем. Их влияние на азотирование слоя не очень ясно с математической точки зрения. Поэтому, учитывая чувствительность азотирующего слоя к параметрам процесса, существует острая необходимость в математическом исследовании влияния параметров процесса.

В последние годы было проведено значительное количество экспериментальных работ по изучению азотирования. Тем не менее, из-за высоких временных и экономических затрат, экспериментальный метод не очень эффективен и выполним в практических применениях, особенно когда параметры варьируются в широком диапазоне.

Янг (M. Yang) и др. [6–7] предложили модель роста составного слоя для легированной стали. Однако различие между критическим значением и пороговым значением потенциала азотирования было проигнорировано в исследовании. Кроме того, Ху (M. J. Hu) и соавт. [8–9] моделировали процесс азотирования при управлении многостадийным потенциалом азотирования. В их исследовании азотирующий слой без составного слоя был получен путем контроля параметров процесса азотирования. Кроме того, большинство исследований, опубликованных в литературе, было сосредоточено на процессе азотирования чистого железа или сталей. Для серого чугуна, широко используемого материала, соответствующие исследования отсутствуют, поэтому было принято решение об исследовании серого чугуна со следующим химическим составом (таблица 1).

Таблица 1

Химический состав (мас.%) исследуемого серого чугуна

C	S	Si	P	Mn	Cr	B	Cu	Ni	Ti	V	Mo	Nb	Fe
2.98	0.032	1.646	0.061	0.469	0.051	0.003	0.348	1.278	0.045	0.042	0.874	0.066	Bal.

В газовом азотировании атомарный азот отделяется от газообразного аммиака ( $\text{NH}_3$ ), а затем диффундирует в поверхность. Диссоциация подчиняется следующему правилу:



где  $[\text{N}]$  представляет атом азота, растворенный в поверхности заготовки.

Приведенное выше уравнение предполагает, что установлено равновесие. Активированный атомарный азот растворяется в кристаллических решетках железа, что не только способствует азотированию  $\alpha$ -Fe, но также ускоряет образование и рост слоя соединения. Раствор атомарного азота в чистом железе является относительно быстрым, что не влияет на скорость азотирования [10]. При построении численной модели для удобства предполагается, что графит не влияет на скорость азотирования, хотя графит широко распространен в матрице железа [11].

Основу математического описания таких технологических процессов промышленной теплофизики как нагрев и диффузия, составляющих основу процесса газового азотирования составляет неравновесная термодинамика (может быть представлена как квазиравновесная в силу достаточно малой интенсивности).

Превращение атомарного азота в серый оттенок железа определяется скоростью диффузии, которая описывается вторым законом Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

где  $c$  представляет концентрацию азота в пределах материала и  $D$  - коэффициент диффузии атомарного азота.

Потенциал азотирования – это измерение азотирующей способности газа  $\text{NH}_3$ . Фазы и концентрация азота на поверхности азотирования тесно связаны с потенциалом азотирования после установления локального равновесия. В самом начале известная диаграмма Лерера для чистого железа, построенная посредством исследования условий равновесия  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  и Fe-N

[12], использовалась для определения взаимосвязи азотированных фаз с концентрацией азота, и потенциал азотирования. Критическое значение потенциала азотирования определяется как точка поворота, когда зарождение  $\gamma$ -фазы происходит при определенной температуре. Это значение может быть непосредственно получено из диаграммы Лерера. Однако в инженерных приложениях потенциал азотирования для зародышеобразования составного слоя не полностью равен критическому значению, поскольку минимальное значение, так называемое пороговое значение, должно быть превышено в течение определенного времени азотирования. Теоретическое уравнение [13–14] для порогового значения потенциала азотирования

$$K_{nt} = \frac{K_{nc}}{1 - \exp(\beta^2 t/D)} \quad (3)$$

где  $K_{nt}$  – пороговое значение потенциала азотирования, время азотирования  $t$ ,  $K_{nc}$  – критическое значение потенциала азотирования,  $\beta$  – коэффициент массопереноса в реакции газ-твердое вещество.

При определенной температуре азотирования время представляющее время начала зародышеобразования составного слоя, можно получить, подставив критическое значение потенциала азотирования в (3).

Процесс азотирования проходит в два этапа. На первом этапе составной слой не формируется. На втором этапе составной слой начинает зарождаться и расти. Начальное условие для этапа I может быть описано как

$$t = 0, c = c_0,$$

где  $c_0$  – начальная концентрация азота. Граничное условие для стадии I

$$x = \infty, c = 0,$$

$$x = 0, D_d \frac{\partial c}{\partial x} = \beta(c_g - c_s)$$

где  $D_d$  – коэффициент диффузии атомарного азота в зоне диффузии,  $x$  – глубина от поверхности,  $c_g$  – глубина концентрация азота в газовой фазе, а  $c_s$  – концентрация азота на поверхности серого чугуна.

В конце стадии I слой соединения начинает формироваться, и концентрация азота на границе раздела между слоем соединения и зоной диффузии находится в равновесии. Следовательно, полученная концентрация азота на поверхности чугуна может рассматриваться как начальное граничное условие для этапа II. Поскольку толщина слоя намного меньше толщины диффузионной зоны [9], влияние границы раздела, движущейся в процессе азотирования, при исследовании не учитывается. Исходя из гипотезы, граничное условие для этапа II имеет следующий вид:

$$x = \infty, c = 0,$$

$$x = 0, x = c_d,$$

где  $c_d$  – концентрация азота на поверхности детали после стадии I.

Параметры, которые необходимо откалибровать – это коэффициент диффузии  $D_d$  и коэффициент массопередачи  $\beta$ . В основном на эти параметры влияет легирующий элемент, способный реагировать с атомарным азотом. Для серого чугуна основным легирующим элементом является Cr, влияние которого на коэффициент диффузии незначительно при его содержании ниже 5% [14, 16]. Элемент Cr в анализируемом сером чугуне составляет 0,051%, поэтому его влиянием можно пренебречь. Коэффициент диффузии определяется следующим уравнением [17]:

$$D_d = 0,66 \exp\left(\frac{-77900}{RT}\right)$$

где  $R$  – газовая постоянная (8,314 Дж / моль·К) и  $T$  – температура азотирования,  $Q=77900$  – энергия активации

Для параметра  $\beta$  оно определяется следующим уравнением [8]:

$$\beta = 0,0621 \exp\left(\frac{-6267}{T}\right)$$

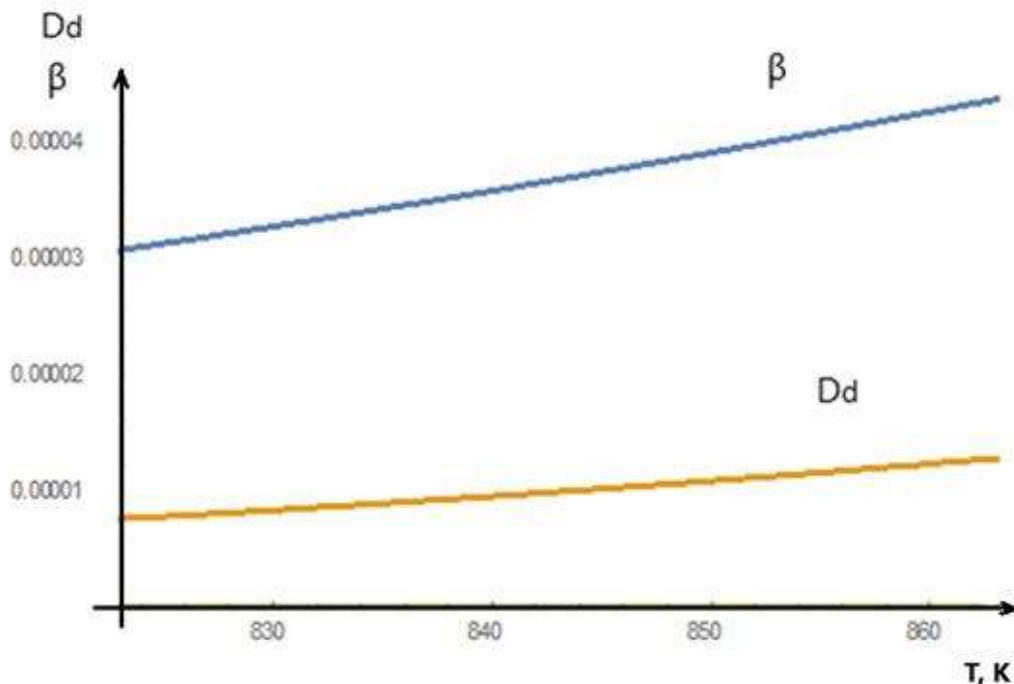


Рис. 1 – Зависимость коэффициентов диффузии и массоотдачи от температуры

На практике, поскольку составной слой представляет собой многофазный состав, коэффициент диффузии атомарного азота в этой области трудно определить, а толщину составного слоя можно определить только по экспериментальным данным. Поэтому исследование направлено на прогнозирование толщины диффузионной зоны и анализ влияния параметров процесса азотирования.

Температура азотирования является ключевым параметром процесса, который влияет на процесс азотирования газа. В исследовании вместо традиционного критического значения принимается пороговое значение потенциала азота, что является существенным преимуществом настоящей модели по сравнению с существующими [8–10]. Соотношение между пороговым значением и температурой приведено на рис.2.

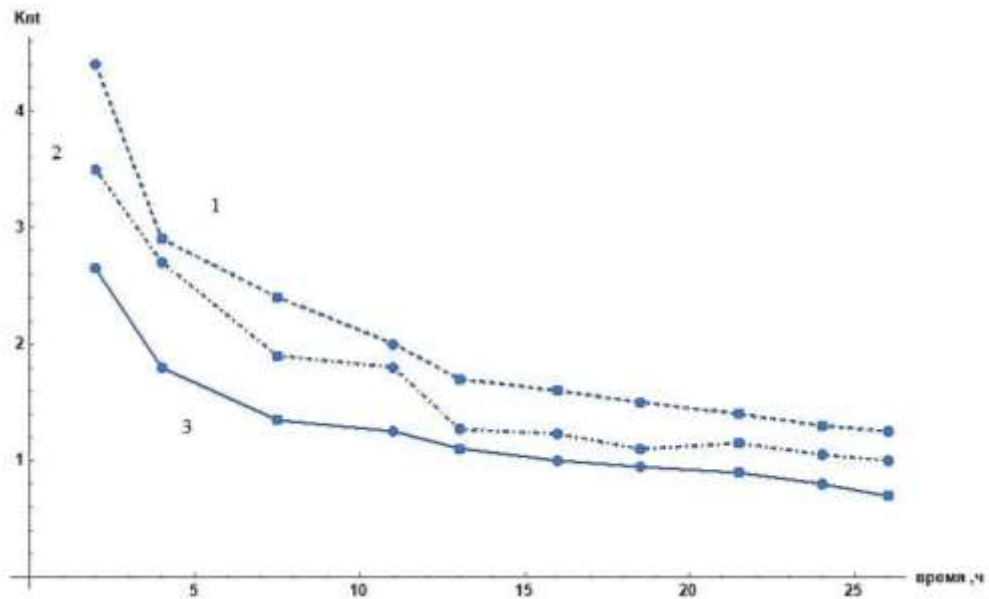


Рис. 2 – Пороговое значение азотного потенциала при разных температурах (1 – 550°C, 2 – 570°C, 3 – 590°C)

По мере повышения температуры пороговое значение значительно уменьшается. В этих условиях время, необходимое для формирования составного слоя, уменьшается при более высокой температуре азотирования.

Потенциал азота, который представляет активность азота на поверхности заготовки, используется для контроля толщины и фаз составного слоя. Чтобы исследовать влияние потенциала азота, было проведено численное моделирование в отношении различных значений потенциала азотирования, то есть 0,32, 0,75, 1,5 и 3,5 атм<sup>-0,5</sup>.

Чтобы исследовать влияние времени азотирования на глубину, были проведены численные эксперименты с разным временем азотирования 7, 11, 24 и 40 часов. На рисунке 3 показан расчетный профиль концентрации азота для разного времени азотирования.

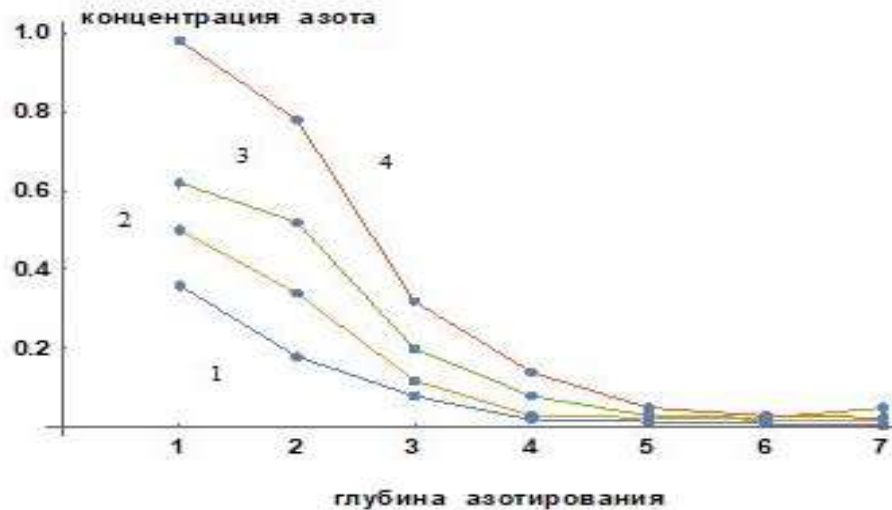


Рис. 3 – Распределение концентрации азота с различным потенциалом азотирования (1 –  $0,32 \text{ атм}^{-0,5}$ , 2 –  $0,75 \text{ атм}^{-0,5}$ , 3 –  $1,5 \text{ атм}^{-0,5}$ , 4 –  $3,5 \text{ атм}^{-0,5}$ )

На рис. 4 представлена зависимость глубины азотирования от температуры и длительности процесса. Видно, что с увеличением времени и температуры глубина азотирования увеличивается.

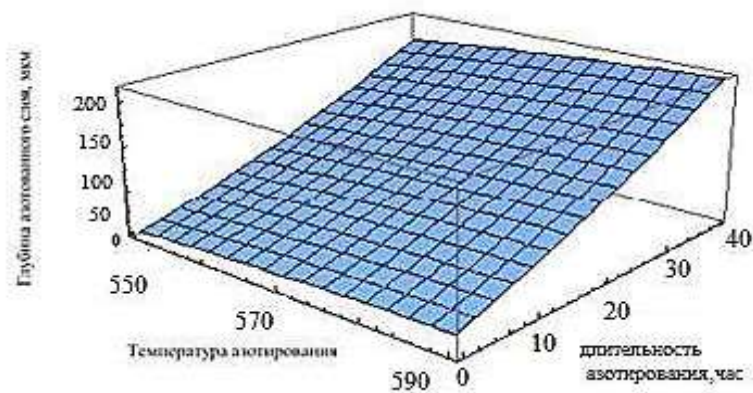


Рис. 4 – Зависимость глубины азотирования от температуры и длительности процесса

На рис. 5 представлена зависимость поверхностной твердости серого чугуна от температуры и времени азотирования.

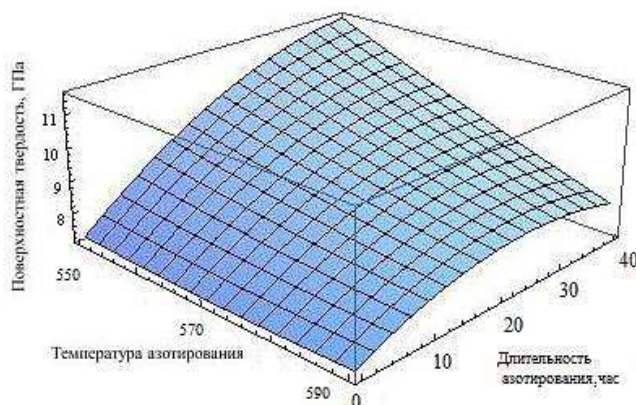


Рис. 5 – Изменения поверхностной твердости после азотирования в зависимости от температуры и длительности химико-термической обработки

Поскольку пороговые значения потенциала азотирования при времени азотирования 7 и 11 часов выше, чем у существующего потенциала азотирования, на поверхности не образуется слой соединения. Когда время азотирования составляет 24 и 40 часов, образуется составной слой, и концентрация азота на поверхности заготовки превращается в одно и то же значение. В то же время глубина азотирования увеличивается с увеличением времени азотирования с 24 до 40 часов.

Рассчитанные значения толщины хорошо согласуются с экспериментальными данными, с абсолютным максимальным значением ошибки 5.7%, что демонстрирует точность и выполнимость численного моделирования.

Наличие погрешности расчета можно отнести к следующим причинам. Во-первых, во время расчета влияние движения газовой фазы не учитывалось, что было недостатком настоящей модели. Во-вторых, критическое значение потенциала азота, полученное непосредственно из диаграммы Лерера для чистого железа, может быть неточным для серого чугуна. Кроме того, для анализируемого серого чугуна в значительной степени распределенный графит может также оказывать некоторое неопределенное влияние на величину потенциала азотирования.



## Выводы

1) Численное моделирование с учетом влияния порогового значения потенциала азотирования может достаточно точно предсказать толщину диффузионной зоны и профиль концентрации азота.

2) С увеличением температуры и времени азотирования толщина увеличивается до некоторой степени, тогда как концентрация азота на поверхности уменьшается с увеличением температуры азотирования.

3) Для анализируемого серого чугуна потенциал азотирования мало влияет на толщину, но оказывает относительно большое влияние на концентрацию азота на поверхности детали и состав азотирующего слоя. Предлагаемое численное моделирование для прогнозирования и анализа азотирующего слоя является основой практических инженерных задач.

## Литература

1. M. A. J. Somers, "Thermodynamics, kinetics and microstructural evolution of the compound layer; A comparison of the states of knowledge of nitriding and nitrocarburising," *Heat Treatment of Metals*, vol. 27, no. 4, pp. 92–102, 2000.

2. D. Pye, *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*, Materials Park, Ohio, Ohio, USA, 2003.

3. Лахтин Ю.М, Леонтьева В.П. "Материаловедение ", 528 с. Эколит, 2013 г.

4. M. A. J. Somers and E. J. Mittemeijer, "Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 26, no. 1, pp. 57–74, 1995.

5. H. Du, M. A. J. Somers, and J. Agren, "Microstructural and compositional evolution of compound layers during gaseous nitrocarburizing," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31, no. 1, pp. 195–211, 2000.

6. M. Yang and R. D. J. Sisson, "Modeling the nitriding process of steels," *Advanced Materials and Processes*, vol. 170, no. 7, pp. 33–36, 2012.
7. M. Yang, C. Zimmerman, D. Donahue, and J. R. D. Sisson, "Modeling the gas nitriding process of low alloy steels," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 22, no. 7, pp. 1892–1898, 2013.
8. M. J. Hu, J. S. Pan, and Y. J. Li, "Mathematical modelling and computer simulation of nitriding," *Materials Science and Technology*, vol. 15, no. 6, pp. 547–550, 2000.
9. M. J. Hu and J. S. Pan, *Fundamentals of Thermochemical Surface Treatment of Steel*, Shanghai Jiao Tong University Press, Shanghai, China, 1996.
10. W. D. Jentsch, F. Esser, and S. Boehmer, "Mathematical model for the nitriding of soft iron by ammonia-hydrogen mixtures," *Neue Hutte*, vol. 26, no. 1, pp. 19–23, 1981.
11. Z. X. Zhu and K. F. Yao, *Engineering Materials*, Tsinghua University Press, Beijing, China, 2011.
12. L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals* 2nd edition London, McGraw-Hill, 1953.
13. T. Bell, "Controlled nitriding in ammonia-hydrogen mixtures," *Heat Treatment*, vol. 73, pp. 51–57, 1975.
14. N. Wang, J. Liu «Effect of Process Parameters on Gas Nitriding of Grey Cast Iron» *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, pp.1-6.
15. Y. Sun and T. Bell, "A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels," *Materials Science and Engineering A*, vol. 224, no. 1-2, pp. 33–47, 1997.
16. T. Spalvins, "Tribological and microstructural characteristics of ion-nitrided steels," *Thin Solid Films*, vol. 108, no. 2, pp. 157–163, 1983.
17. L. Torchane, P. Bilger, J. Dulcy, and M. Gantois, "Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N system," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27, no. 7, pp. 1823–1835, 1996.

УДК 620.178.14

## **Методология оценки изменения свойств матрицы в объеме полимерных композитов**

Вешкин Е.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Постнов В.И.<sup>1</sup>, д.т.н.;

Семенычев В.В.<sup>1</sup>, к.т.н.

untcviam@viam.ru

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»), Ульяновский научно-технологический центр*

### **Аннотация:**

*На образцах из отвержденных связующих различной природы и образцах полимерных композиционных материалов с различными наполнителями проведены исследования по выявлению закономерностей изменения величин микротвердости матрицы по их толщине. Измерения микротвердости матрицы композита или отвержденного связующего проводили на поперечных шлифах при нагрузке на индентор микротвердомера равной 10 грамм (0,1 Н). Исследованиями установлено, что величина микротвердости пластика или матрицы в композите по толщине образцов от лицевой поверхности образца к его оборотной стороне изменяется по параболическому закону с экстремальными значениями микротвердости в сердцевине сечения полуфабриката, направление параболической кривой определяется природой связующего.*

### **Ключевые слова:**

*пластик, матрица, наполнитель, композиты, микротвердость, склерометрия.*

## **Введение**

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), получившие широкое распространение в конце шестидесятих годов прошлого столетия, в настоящее время стали материалами нового поколения и благодаря использованию новых связующих и наполнителей способны обеспечивать все возрастающие требования как к упруго-прочностным характеристикам, необходимым для обеспечения работоспособности конструкций, так и к технологичности. Полимерные композиты разрабатываются таким образом, что бы были учтены как конструкционные, так и технологические особенности изготавливаемых деталей и элементов конструкций, т. е. в них наиболее полно должна быть реализована концепция единства при разработке материалов – «материал-технология-конструкция» [1–2]. Объемы применения ПКМ в промышленности растут, а возросший интерес к полимерным композициям приводит и к росту объемов проводимых исследований этих материалов в части оценки их механических и физических свойств, а так же технологических режимов и приемов получения тех или иных композиционных полуфабрикатов [3–4].

Полимерные композиционные материалы нашли достаточно широкое применение в силовых конструкциях авиакосмической и других видах техники. Объем их применения постоянно растет и сейчас достигает до 50 % от массы авиационного планера, при этом обеспечивается снижение массы планера на 20–25 %. В настоящее время в условиях рынка и жесткой конкуренции вопрос снижения издержек при сохранении высокого качества конструкций в производстве летательных аппаратов выходит на первый план. Это заставляет производителей искать пути снижения их себестоимости за счет внедрения новых материалов и энергосберегающих технологий [5–6].

Свойства современных композиционных материалов зависят от многих факторов, но определяются примененными связующими, наполнителями и

теми технологическими процессами, которые были применены или разработаны для изготовления детали [7–9]. Процесс разработки новых или модернизация известных материалов всегда сопровождается исследованиями его свойств, ибо только всесторонние исследования материала могут дать ему объективную характеристику [10–12]. Вместе с хорошо известными методами исследования тех или иных свойств материалов все чаще находят применение и нетрадиционные, а так же стандартные методы, но используемые для других целей, все это позволяет значительно расширить круг измеряемых характеристик изучаемого объекта [13–15], а, значит, и повысить достоверность получаемых об объекте сведений.

Математические методы исследования и моделирование процессов отверждения или прогнозируемых свойств полимерных композитов является важной частью материаловедческих разработок, позволяющих получать композиты с заранее заданным уровнем характеристик. Методическое обеспечение проводимых разработок и исследований позволит значительно снизить разбросы и повысить повторяемость результатов [16–17]. В связи с постоянным ростом ресурса авиационной техники повышенное внимание исследователей уделяется вопросам ремонта приобретенных в период ее эксплуатации дефектов полимерных композиционных материалов [18].

Микротвердость какой-либо структурной составляющей ПКМ является дифференциальной характеристикой материала, которая характеризует свойства исследуемого образца в определенной микроне [19–20]. В последнее время появились публикации посвященные исследованиям изменения значений микротвердости матрицы композита по его толщине и показано, что эти изменения происходят по параболической закономерности и зависят от природы связующего. Отмечается так же и тот факт, что всегда экстремальные значения микротвердости находятся в середине высотного сечения образца отвержденного связующего [21–22].

Учитывая тот факт, что полимеризация связующего в объеме композиции происходит не одновременно, в нем вполне возможно проявление анизотропии свойств по его толщине, которую некоторые исследователи объясняют сочетанием аморфности и кристалличности материала [23]. Таким образом, целью настоящей работы являются исследования закономерностей изменения микротвердости по толщине образцов отвержденных ненаполненных пластиков различной природы и матрицы в полимерных композиционных материалов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [24].

#### **Методическая часть**

В качестве предмета исследований использовали образцы из:

- эпоксидного связующего ЭДТ-69Н;
- полиэфирного связующего РО 4761;
- фенолформальдегидного связующего РС-Н;
- углепластика;
- стеклопластика;
- стеклоуглепластика.

Микроскопические исследования структуры образцов проводили с помощью микроскопа «Олимпус» на поперечных шлифах, на фоне фотографии структуры шлифов давался масштаб для визуализации размеров, каких-либо структурных составляющих композита. Микротвердость отвержденного связующего или матрицы ПКМ определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3М [23], нагрузка на индентор микротвердомера составляла 10 грамм (0,1 Н). За базовую поверхность была выбрана лицевая поверхность образцов или деталей, то есть поверхность, контактирующая с оснасткой.

Методология измерения микротвердости пластиков и матрицы в ПКМ заключалась в том, что исследуемый образец условно делился на пять зон. Если толщину образца ( $H$ ) разделить пополам, то получим координату сердцевинной зоны ( $H/2$ ), если толщину образца поделить на 4, то получим координаты двух полусредних зон ( $H/4$ ). Две подповерхностные зоны находятся на глубине 0,1 мм от лицевой и оборотной сторон образца. Таким образом, величины микротвердости отвержденного связующего или матрицы композита будут измеряться в пяти зонах по толщине образца.

В каждой зоне оценку микротвердости производили не менее 12 уколов для измерения отпечатков диагоналей индентора, после чего рассчитывали средние значения отпечатков, а по ним определяли микротвердость пластика или матрицы каждой из выбранных зон. Здесь следует отметить, что при измерении микротвердости матриц в ПКМ следовало учитывать, что укол индентора должен был приходиться только на матрицу и отпечаток не должен был касаться волокон наполнителя.

Авторами предложена новая характеристика материала «Коэффициент объемной анизотропии» ( $B$ ):

$$B = \frac{H_{\mu c} - H_{\mu п}}{H_{\mu c}}$$

где  $H_{\mu c}$  – значение микротвердости в сердцевинной зоне, МПа;  $H_{\mu п}$  – значение микротвердости в подповерхностной зоне, МПа.

Коэффициент объемной анизотропии является безразмерной величиной и свидетельствует о наличии различий в значениях микротвердости отвержденного связующего в высотном направлении. Коэффициент объемной анизотропии может принимать положительные, отрицательные или нулевые значения. Положительное значение коэффициента свидетельствует о том, что величины микротвердости в сердцевине пластика превышают микротвердость в подповерхностных зонах. Отрицательные значения коэффициента указывают на обратный эффект, то есть значения

микротвердости в сердцевине сечения пластика меньше, чем в подповерхностных зонах. Нулевые значения коэффициента свидетельствуют об отсутствии анизотропии.

Царапины с помощью лабораторного склерометра наносили таким образом, чтобы сформированная бороздка пересекала все выделенные зоны образца, в которых проводили измерения микротвердости, нагрузка на индентор склерометра составляла 10Н (1 кг). Полученные склерометрические бороздки исследовали, при этом оценивали значения их ширины в разных зонах по толщине образца. Ширину бороздок в микрометрах измеряли с помощью инвертированного микроскопа «Олимпус», после чего их фотографировали.

### Экспериментальные материалы и их обсуждение

При формовании образцов из связующего ЭДТ-69Н были выбраны шесть режимов отверждения, длительность каждого из которых составила 2 часа при атмосферном давлении, а температура процесса составляла 130, 140, 150, 160 и 170 °С, причем на температуре 130 °С проведено дополнительное отверждение связующего в вакууме. На рисунке 1 показаны результаты, проведенного эксперимента.

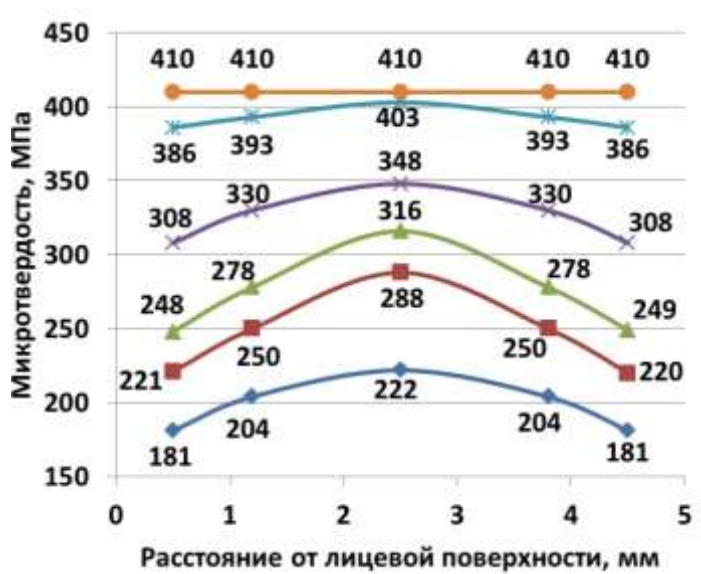


Рис. 1 – Изменение микротвердости по толщине образцов из эпоксидного связующего ЭДТ-69Н в зависимости от температуры формования: ♦ – 130 °С; ■ – 130 °С (в вакууме); ▲ – 140 °С; × – 150 °С; \* – 160 °С; ● – 170 °С



Обращает на себя внимание форма кривых изменения микротвердости по высоте отвержденных образцов ЭДТ-69Н, все кривые кроме верхней представляют собой симметричные параболы с ветками разной крутизны. То есть микротвердость в высотном сечении отвержденных образцов ЭДТ-69Н изменяется по параболической зависимости. При этом максимальные значения микротвердости приходятся на сердцевину сечения. Минимальные значения микротвердости получены на образцах, отформованных при 130 °С без вакуумирования, образцы, отформованные при пониженном давлении, показали более высокие значения микротвердости. Установлено, что с ростом температуры формования растут и значения микротвердости ЭДТ-69Н. При этом ветви параболы становятся более пологими и при температуре формования равной 170 °С парабола вырождается в прямую линию, следовательно, при данной температуре формования связующего ЭДТ-69Н микротвердость по толщине образца становится постоянной.

На рисунке 2 показано изменение коэффициента объемной анизотропии в сечении образцов ЭДТ-69Н в диапазоне исследуемых температур их формования.

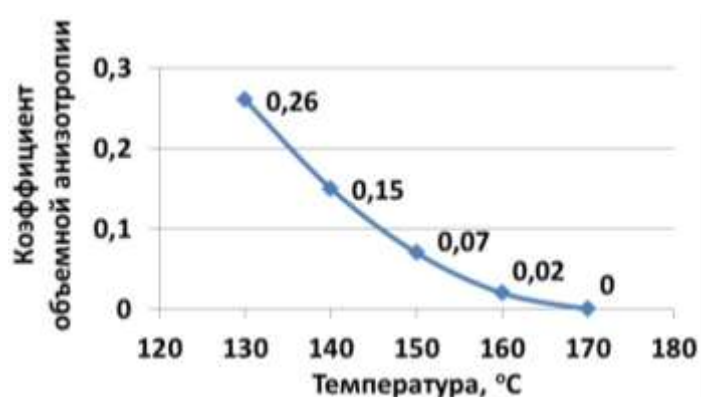


Рис. 2 – Изменение коэффициента объемной анизотропии в сечении образцов ЭДТ-69Н

Из полученного графика следует, что коэффициент объемной анизотропии является весьма чувствительной характеристикой к состоянию пластика, так повышение температуры формования со 130 до 150 °С приводит к снижению коэффициента объемной анизотропии более, чем в 3

раза, а при температуре формования равной 170 °С, коэффициент объемной анизотропии становится равным нулю.

Отверждение образцов из полиэфирного связующего РО 4761 осуществляли с помощью ультрафиолетового излучения, длительность которого составляла 5 минут, 3, 6, 11 и 40 часов. На рисунке 3 показано семейство кривых, характеризующих изменение значений микротвердости по толщине образцов РО 4761 в зависимости от длительности воздействия ультрафиолета.

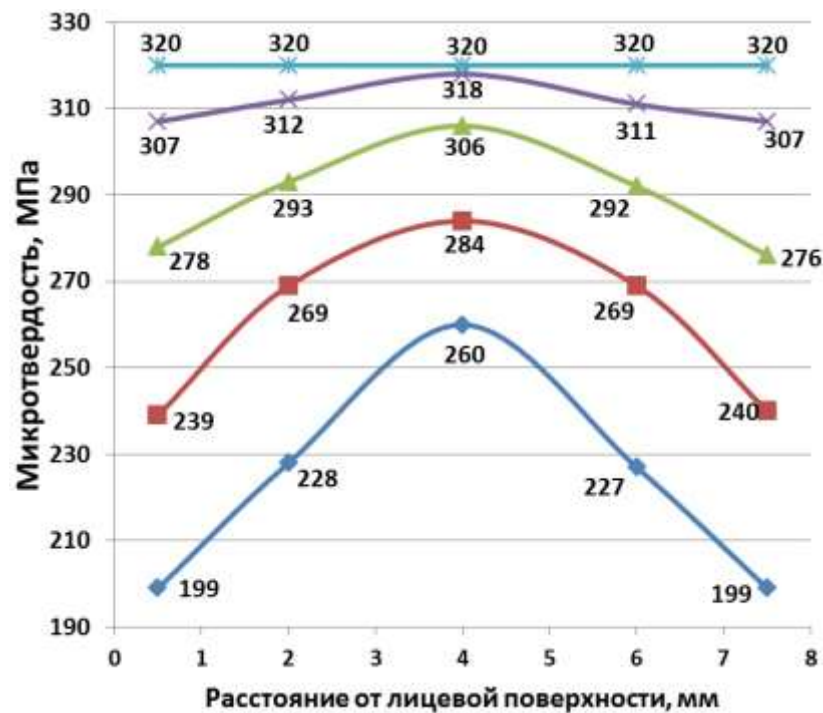


Рис. 3 – Изменение микротвердости по толщине образцов из полиэфирного связующего РО 4761 в зависимости от длительности воздействия ультрафиолета, ♦ – 5 минут, ■ – 3 часа, ▲ – 6 часов, × – 11 часов, ☆ – 40 часов

На этом рисунке хорошо видно, как микротвердость образцов пластика по их толщине изменяется по параболической зависимости и, так же как и в случае с образцами из ЭДТ-69Н, максимальные значения микротвердости приходятся на сердцевинное сечение. Минимальные значения микротвердости получены на образцах пластика, отвержденного при воздействии ультрафиолета в течение 5 минут. По мере увеличения времени воздействия ультрафиолета на формируемый пластик крутизна ветвей

параболы снижается и, в конце концов, она полностью выпрямляется. Эта прямая характеризуется равными значениями микротвердости по всей толщине отвержденного связующего РО 4761.

Рисунок 4 иллюстрирует изменение коэффициента объемной анизотропии в высотном сечении образцов из связующего РО 4761.

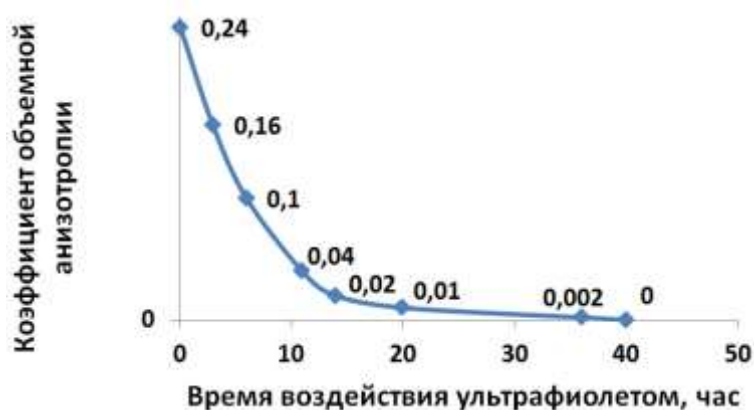


Рис. 4 – Изменение коэффициента объемной анизотропии в образцах из связующего РО 4761

Из представленной зависимости видно, что коэффициент объемной анизотропии с ростом времени воздействия ультрафиолетового излучения на отверждаемый образец понижается и при длительности воздействия ультрафиолета равного сорока часам коэффициент становится равным нулю, что свидетельствует о выравнивании значений микротвердости в высотном сечении пластика.

Рисунок 5 характеризует зависимости изменения микротвердости по толщине образцов отформованных из фенолформальдегидного связующего РС-Н при различных температурах, длительность воздействия температуры для всех образцов составила 2 часа.



Рис. 5 – Изменение микротвердости по толщине образцов из фенольного связующего РС-Н в зависимости от температуры формования:  
♦ – 135 °С, ■ – 145 °С, ▲ – 165 °С, × – 210 °С

Приведенные на рисунке графики также носят параболический характер, но ветви параболы, в отличие от образцов на основе эпоксидных и полиэфирных связующих, направлены вверх. На этих образцах на сердцевинное сечение приходятся минимальные значения микротвердости, а при удалении измеряемой зоны от сердцевины к лицевой и оборотной стороне, значения микротвердости симметрично растут. Так же следует отметить, что с ростом температуры формования растут и значения микротвердости связующего, при этом ветви параболы становятся пологими, а при температуре формования равной 210 °С все значения микротвердости по высоте образца выравниваются и парабола перерождается в прямую линию.

На рисунке 6 показан характер изменения коэффициента объемной анизотропии по толщине отвержденного связующего РС-Н при различных температурах формования.

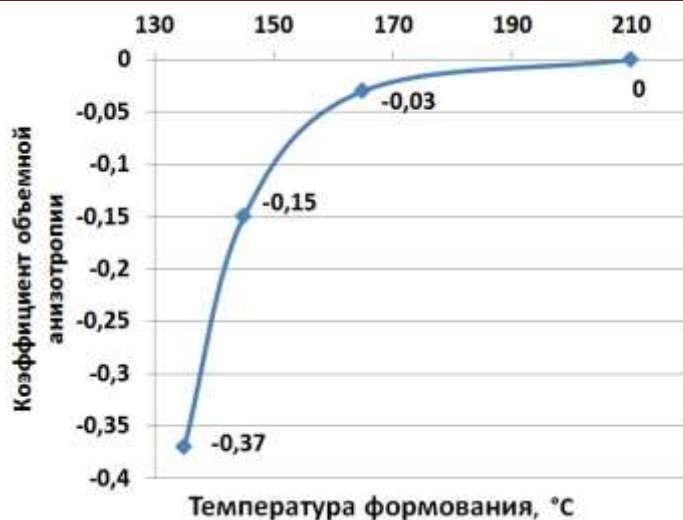


Рис. 6 – Изменение коэффициента объемной анизотропии в образцах из связующего РС-Н

Первое, что обращает на себя внимание на этом рисунке это ход кривой. Вся кривая, характеризующая изменение коэффициента объемной анизотропии в образцах из РС-Н, расположена в отрицательной области системы координат. Этот факт объясняется методикой подсчета коэффициента, где от значения микротвердости, полученного в сердцевинной зоне, вычитается значение микротвердости, полученное в подповерхностной зоне. С повышением температуры формования коэффициент объемной анизотропии растет (по абсолютной величине уменьшается) и достигает значения нуля. При этой температуре значения микротвердости по толщине образцов из РС-Н становятся одинаковыми.

Проведенные исследования по оценке закономерностей изменения микротвердости по толщине отвержденных связующих различного класса, показали, что величина микротвердости зависит, как от технологических режимов отверждения связующего, его природы, так и от места измерения этой характеристики. Вместе с этим также можно констатировать, что изменение микротвердости по толщине отвержденных связующих подчинено параболической закономерности с экстремальными значениями микротвердости в сердцевине образцов.

В дальнейшем исследования посвящены оценке микротвердости по толщине образцов из различных полимерных композиционных материалов, с разными матрицами и наполнителями. На рисунке 7 показано изменение микротвердости матрицы по толщине образцов углепластика со связующим ЭДТ-69Н.

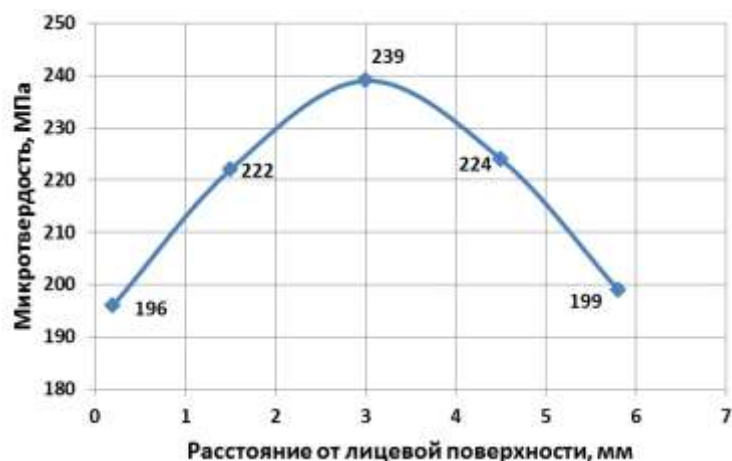


Рис. 7 –Изменение микротвердости матрицы по толщине образца из углепластика ( $V = 0,18$ )

Рисунок 7 характеризует изменение микротвердости матрицы в углепластике, видно, что закономерность изменения микротвердости матрицы по толщине образца имеет вид параболы, причем максимальные значения микротвердости приходятся на сердцевину образца, подповерхностные зоны композиционного образца имеют минимальные значения микротвердости. Сравнивая полученную закономерность с результатами исследования ненаполненного пластика из отвержденного связующего ЭДТ-69Н (Рис.1) , можно говорить о подобии полученных кривых. На рисунке 8 показан фрагмент структуры исследуемого композита.

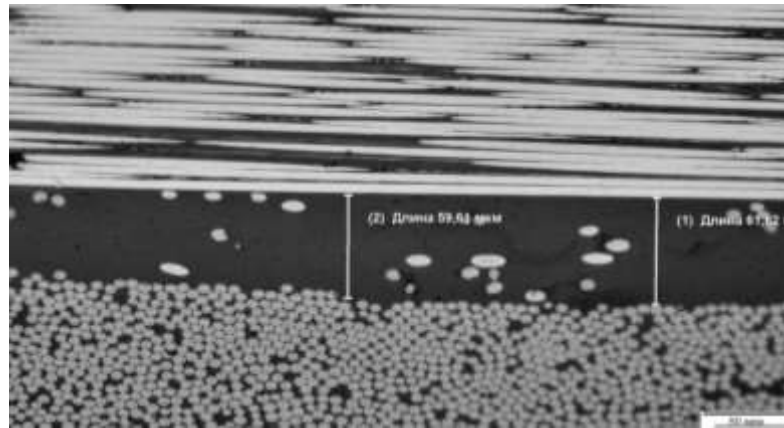


Рис. 8 – Фрагмент структуры углепластика

На приведенной фотографии показана зона шлифа в которой показаны углеродные волокна, расположенные параллельно плоскости шлифа(верх снимка), перпендикулярно ей(низ снимка) и зона связующего ЭДТ-69Н, расположенная по центру фотографии.

Изменение микротвердости связующего по толщине стеклопластикового образца на основе клеевого препрега КМКС-2.120.Т10.37 показано на рисунке 9.

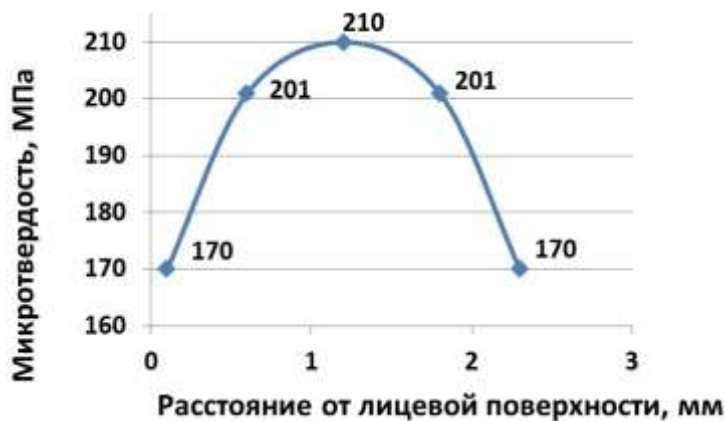


Рис. 9 – Изменение микротвердости матрицы по толщине образца стеклопластика на основе клеевого препрега КМКС-2.120.Т10.37 (В = 0,19)

Из приведенного рисунка 9 видно, что полученная кривая так же имеет параболическую форму, ветви этой параболы опущены вниз, а максимальные значения микротвердости так же приходятся на сердцевину высотного сечения образца.

Фрагмент структуры образца из стеклопластика на основе клеевого препрега КМКС-2.120.Т10.37 приведен на рисунке 10.

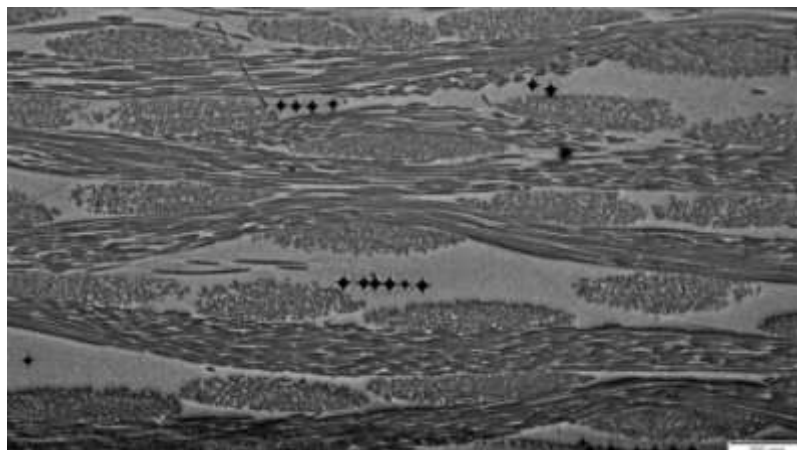


Рис. 10 – Фрагмент структуры стеклопластика на основе клеевого препрега  
КМКС-2.120.Т10.37

На приведенной фотографии хорошо видны волокна, уложенные параллельно плоскости шлифа и между ними масса островов с волокнами, уложенными перпендикулярно плоскости шлифа. В зонах свободной от волокон матрицы видны отпечатки индентора, полученные при измерении микротвердости. Используемое на этом снимке увеличение в 4 раза меньше, чем на рисунке 8, позволило оценить большую площадь структуры шлифа стеклопластика, то есть получить подобие панорамы.

Изменение микротвердости по толщине образца из гибридного композиционного материала, где в качестве наполнителя применены и углеродные и стеклянные волокна, а в качестве связующего использовано УП-2227Н, показано на рисунке 11. Здесь кривая распределения микротвердости по толщине гибридного композита, так же как и в предыдущих случаях имеет вид параболы, ветви которой направлены вниз, а максимальные значения микротвердости приходятся на середину высотного сечения образца.



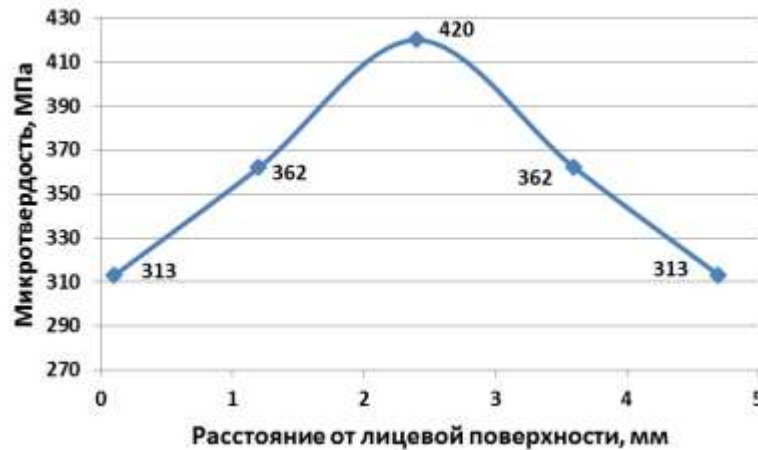


Рис. 11 – Изменение микротвердости связующего УП-2227Н по толщине гибридного образца ( $V = 0,25$ )

На рисунке 12 показана структура гибридного композита, здесь светлые структурные составляющие (центр) представляют собой стекловолокно, расположенное перпендикулярно к плоскости шлифа, более темные (круглые) являются углеродными волокнами, расположенными перпендикулярно к плоскости шлифа (низ), а продолговатые (верх) являются так же углеродными волокнами, но расположенными под углом к плоскости шлифа. Здесь же видны и отдельные участки связующего свободные от наполнителя и пригодные для проведения измерения диагонали отпечатка индентора микротвердомера.

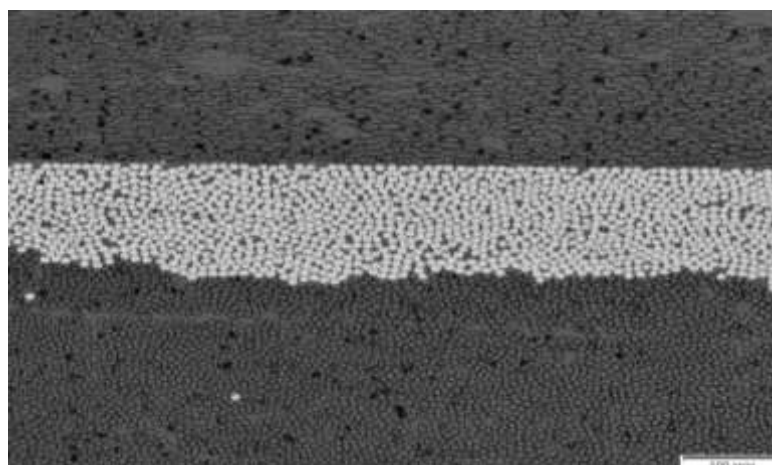


Рис. 12 – Фрагмент структуры гибридного образца

На рисунке 13 представлены фотографии склерометрических бороздок, полученных на образце отвержденном при воздействии ультрафиолета на смолу РО 4761 в течение трех часов (см. Рис. 3), причем бороздку провели по всей толщине образца перпендикулярно его лицевой поверхности. Индентор склерометра представлял собой алмазный конус, угол, при вершине которого составлял  $120^\circ$ , а радиус скругления вершины равнялся 0,2 мм.

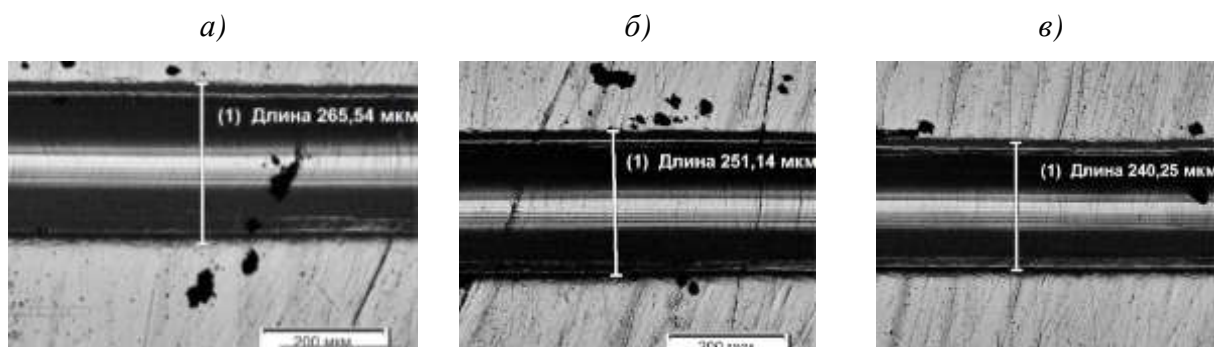


Рис. 13 – Склерометрические бороздки по толщине образца: а – подповерхностная зона; б – полусредняя зона; в – сердцевинная зона

Из представленных фотографий видно, что русло бороздок во всех случаях ровное какие либо трещины, вырывы или шевроны по берегам бороздок отсутствуют, что свидетельствует о достаточно высокой вязкости данного материала. Склерометрические исследования являются достаточно информативными, так ширина бороздки в сердцевинной зоне составляет 240 мкм (микротвердость этой зоны  $H_\mu = 284$  МПа), ширина бороздки в полусредней зоне равна 251 мкм ( $H_\mu = 269$  МПа), а ширина бороздки в подповерхностной зоне соответствует 266 мкм ( $H_\mu = 239$  МПа). Следовательно, на минимальную ширину бороздки приходится максимальная величина микротвердости и наоборот, максимальной ширине бороздки соответствует минимальная величина микротвердости. Приведенный на рисунке 14 график иллюстрирует закономерности изменения ширины склерометрической бороздки по толщине отвержденного связующего.

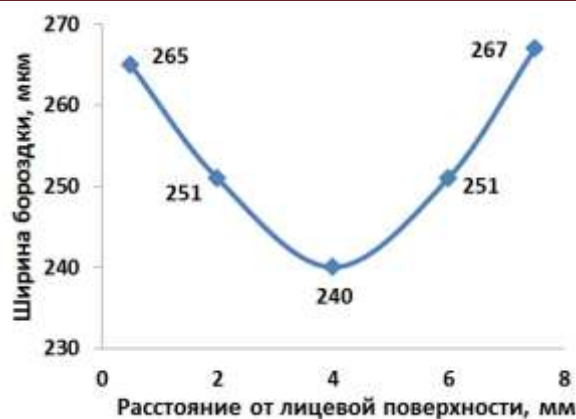


Рис. 14 – Ширина склерометрической бороздки по толщине образца связующего РО 4761

Установлено, что изменение ширины бороздки по толщине образца имеет форму параболы с вершиной в сердцевине сечения образца, эта зависимость является как бы зеркальным отражением кривой изменения микротвердости по толщине образца. Таким образом, оба используемых в работе метода показали высокую чувствительность измеряемых величин к изменению по толщине отвержденных связующих и композитов.

Резюмируя результаты проведенных исследований, отметим, что изменение микротвердости по толщине образцов отвержденного связующего или композита на их основе происходит по параболической зависимости с экстремальными значениями микротвердости в сердцевине высотного сечения образцов. Для связующих с экзотермической реакцией отверждения, таких как ЭДТ-69Н, РО 4761, УП-2227Н, ВСК-14-2. В них максимальные значения микротвердости расположены в вершине параболы, ветви которой направлены вниз. Для связующих с эндотермической реакцией отверждения (фенольное связующее РС-Н) на сердцевину образцов приходятся минимальные значения микротвердости, а ветви параболы направлены вверх.

Таким образом, величина микротвердости пластика по толщине образцов формируется в зависимости от того, как протекает процесс формирования, с выделением или поглощением тепла, а так же условиями

теплообмена формуемого связующего или композита на их основе после отключения процесса нагрева при их формовании.

### **Заключение**

– Изменения микротвердости по толщине образцов связующих и ПКМ на их основе происходят по параболической зависимости с экстремальными значениями микротвердости в сердцевине высотного сечения, при этом ветви параболы могут быть направлены вниз (экзотермия) или вверх (эндотермия);

– Установлены температурные режимы формования, при которых значения микротвердости по всей толщине образца (связующего, ПКМ) сохраняют постоянную величину ( $B = 0$ );

– Предложен новый термин «Коэффициент объемной анизотропии», свидетельствующий о наличии различий в значениях микротвердости отвержденного связующего или матрицы по толщине образца;

– Исследованные характеристики величин микротвердости и значений ширины склерометрических бороздок показали высокую чувствительность к изменению состояния отвержденного связующего и ПКМ.

### **Литература**

1. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 344–348.

2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 7–17.

3. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.

4. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных

разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 349–367.

5. Ильин В.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Петухов В.И., Никитин К.Е. Эффективность современных наукоемких технологий // Авиационные материалы. Избранные труды. Юбилейный научно-технический сборник. М.: ВИАМ. 2007. С. 413–416.

6. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия-Буран». Под общей редакцией академика РАН Каблова Е.Н. – М.: Фонд «Наука и жизнь». 2013. – 128 с.

7. Мостовой А.С., Леденев А.Н. Модифицирование эпоксидных полимеров нанодисперсным кремнием // Физика и химия обработки материалов. 2017. №4. С. 61–66.

8. Аристов В.М., Аристова Е.П. Влияние структурной неоднородности на физические свойства частично кристаллических полимеров // Пластические массы. 2016. № 3–4. С.15–18.

9. Платонов А.А., Коган Д.И., Душин М.И. Изготовление трехмерноразмерных ПКМ методом пропитки пленочным связующим // Пластические массы. 2013. №6. С. 56–61.

10. Лавров Н.А., Киемов Ш.Н., Крыжановский В.К. Свойства ненаполненных эпоксидных полимеров // Пластические массы. 2019. №1-2. С.37–39.

11. Вульф Б.К., Ромадин К.П. Авиационное материаловедение // М. Машиностроение. 1967. 391 с.

12. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 128 с.

13. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В. Оценка микротвердости образцов на основе связующего ВСТ-1210, отвержденного по различным режимам, как способ тестирования // Материаловедение. 2018. №6. С. 1–3.

14. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В. Микротвердость и склерометрия, как критерии степени отверждения связующего ЭДТ-69Н // *Материаловедение*. 2018. №10. С. 3–7.

15. С. Weaver. Adhesion of Thin Films // *Vac. Sci. Technol.* 1975. P. 18–25.

16. Федулов Б.Н., Сафонов А.А., Кантор М.М., Ломов С.В. Моделирование отверждения термопластических композитов и оценка величин остаточных напряжений // *Композиты и наноструктуры*. 2017. №2. С. 102–122.

17. Дубинский С.В., Севастьянов Ф.С., Сафонов А.А., Абаимов С.Г., Розин Н.В., Федулов Б.Н. Метод расчетного определения прочностных свойств конструкций с учетом образования микро и макро пор при вакуумной инфузии // *Композиты и наноструктуры*. 2016. №3. С. 151–159.

18. Кудинов В.В., Крылов И.К., Мамонов В.И., Корнеева Н.В. Разрушение композиционных материалов при низкоскоростном ударе // *Физика и химия обработки материалов*. 2018. №3. С. 66–71.

19. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников

20. Курицына А.Д. Применение метода микротвердости для определения некоторых свойств полимерных материалов. С. 255–260. В книге *Методы испытания на микротвердость*. М. Наука. 1965. 264 с.

21. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В., Ершов В.В. Оценка кинетики отверждения полиэфирной смолы во времени стандартными и нестандартными методами // *Пластические массы*. 2018. №11-12. С. 42–46.

22. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В. Анизотропные свойства отвержденных связующих // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2018. №8. С. 20–24.

23. Калистратова Л. Ф., Егорова В. А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера // Материаловедение. 2019. №1. С. 3–8.

24. 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.

УДК 539.612:539.422.5

## **Применение наноиндентирования для определения адгезионной прочности волокно-матрица в углепластике**

Гуляев А.И.<sup>1</sup>, к.т.н.; Медведев П.Н.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.;  
Сбитнева С.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Петров А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Приведены результаты определения адгезионной прочности «волокно-матрица» (напряжение сдвига по границе раздела) для углепластиков на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном, методом выталкивания волокна наноиндентором.*

### ***Ключевые слова:***

*полимерный композит, адгезия, граница раздела, граничный слой, метод выталкивания волокон.*



## Введение

Всевозрастающее применение волокнистых композитов в различных отраслях промышленности обусловлено их высокими удельными упруго-прочностными характеристиками и широкими возможностями регулирования их свойств посредством управления структурой армирования [1].

Компоненты полимерного композиционного материала (ПКМ) обычно существенно различаются по упруго-прочностным и деформационным свойствам, теплофизическим характеристикам, стойкости к различным воздействиям. Важную (а в ряде случаев определяющую) роль в обеспечении требуемого уровня свойств композиционного материала играют характеристики межфазной области «волокно-матрица» [2, 3]. В большинстве волокнистых композитов основная функция матрицы – равномерно распределять нагрузку между армирующими волокнами, поэтому состояние граничного слоя «волокно-матрица» во многом определяет степень реализации прочности армирующего наполнителя в композите. Такие свойства полимерных композитов как, например, межслоевая вязкость разрушения (трещиностойкость) и прочность при межслойном сдвиге определяют способность материала сопротивляться деформированию и разрушению при нагружении вне направлений армирования [4]. При таких видах механического воздействия основную нагрузку воспринимают полимерная матрица и граничный слой «волокно-матрица». Ввиду того, что по сравнению с полимерной матрицей физико-химическим строением и структурно-фазовым состоянием граничного слоя гораздо сложнее управлять именно отсутствие полного понимания взаимосвязи «технология-структура-свойство» для граничных слоев может являться лимитирующим фактором создания полимерного композита с наиболее эффективным комплексом свойств. В связи с этим при разработке волокнистых композитов вопросу взаимодействия на границе раздела всегда уделялось особое внимание.

Разработанные к настоящему времени способы управления физико-химическим строением и структурно-фазовым состоянием граничных слоев включают в себя химическое модифицирование поверхности армирующего наполнителя, аппретирование волокон, привитие полимерных макромолекул

на поверхность волокон, модифицирование матрицы и множество других подходов [5–7].

Способы экспериментального определения характеристик межфазной зоны «волокно-матрица» можно подразделить на способы определения вязкоупругих характеристик граничного слоя и способы определения меры взаимодействия на границе раздела (адгезионной прочности или работы адгезии). Экспериментальные способы определения вязкоупругих характеристик граничных слоев методом динамического механического анализа на стандартных образцах для испытаний требуют аккуратности в интерпретации результатов и, в настоящее время, могут быть верифицированы методами определения данных характеристик на наноуровне. С применением наноиндентирования определяют твердость граничных слоев и рассчитывают их модуль упругости из графика зависимости нагрузки от глубины индентирования.

Способам определения адгезионной прочности границы раздела «волокно-матрица» в научно-технической литературе уделяется существенное внимание. Разработанные способы определения адгезионной прочности «волокно-матрица» можно классифицировать по различным критериям (рис. 1). Различают способы, в которых осуществляется нагружение единичных волокон в блоке матрицы или композита, и способы, в которых нагрузка действует на модельный образец («микрoplastик») или стандартный образец волокнистого композита. К первой группе относят следующие способы: вытягивание волокна из блока матрицы (pull-out test), из капли отвержденного связующего (microbond test) и другие варианты реализации данного метода; выталкивание волокон из композита (push-out test), вдавливание волокон в композит (push-in test). Ко второй группе относятся метод фрагментации волокна, методы испытания образцов на межслойный сдвиг и межслоевую трещиностойкость. В большинстве методов измерения адгезионной прочности «волокно-матрица» данную характеристику определяют в условиях действия сдвиговой нагрузки. В методах испытания на растяжение в условиях нормального (трансверсального) отрыва и на межслоевую трещиностойкость по моде I можно получить косвенные данные об адгезионной прочности «волокно-матрица» в условиях отрыва.

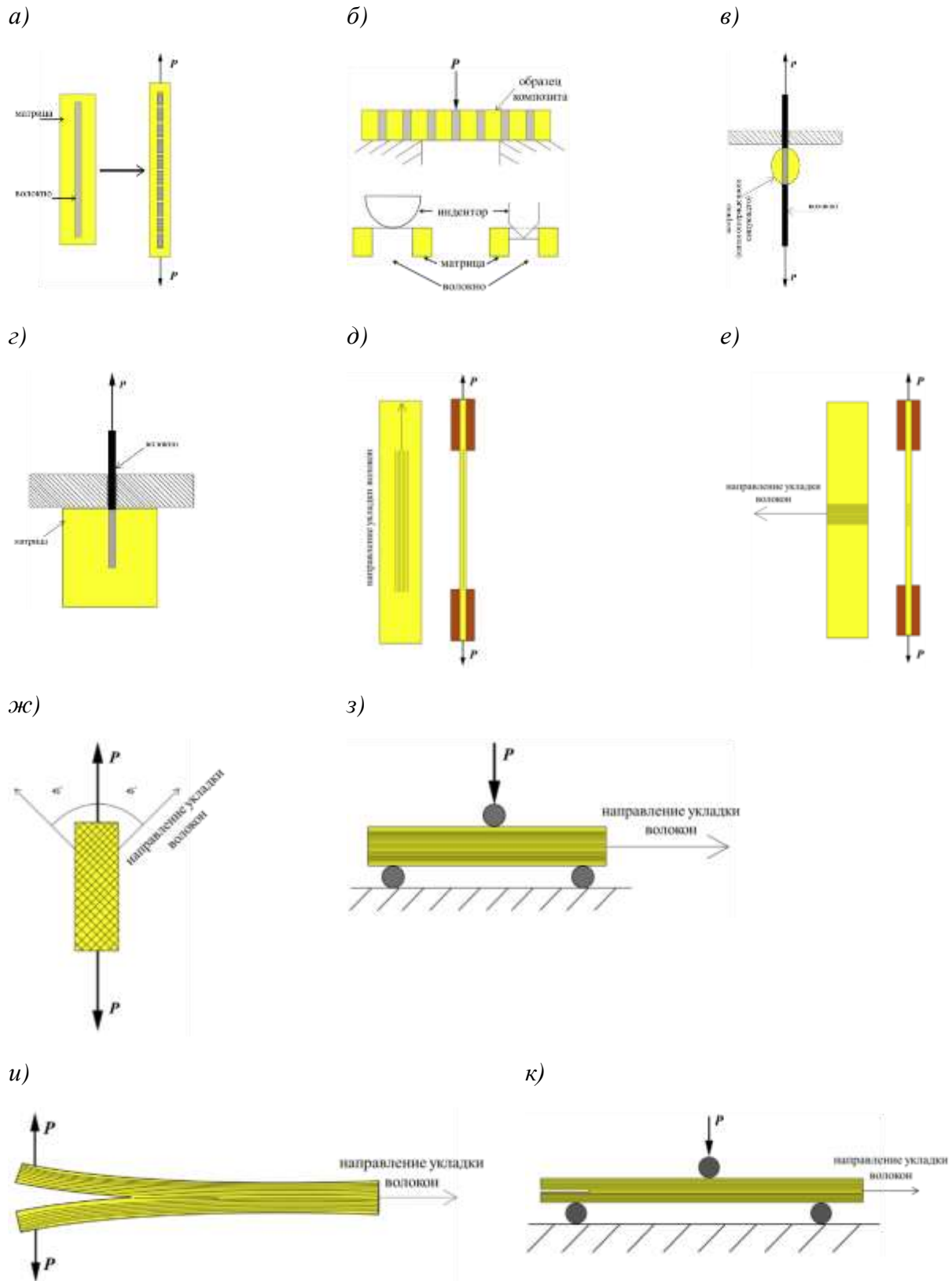


Рис. 1 – Методы определения адгезионной прочности «волокно-матрица»: (а) фрагментация волокна, (б) выталкивание волокна, (в) вытягивание волокна из капли связующего, (г) вытягивание волокна из матрицы, (д) фрагментация жгута волокон, (е) трансверсальный отрыв, (ж) сдвиг в плоскости листа при укладке  $\pm 45^\circ$ , (з) межслойный сдвиг, (и) межслоевая трещиностойкость по моде I, (к) межслоевая трещиностойкость по моде II [7]

В отечественной практике среди прямых методов измерения адгезионной прочности «волокно-матрица» наибольшее распространение получил метод вытягивания единичных волокон из матрицы [8-10]. В монографии [8] проанализированы вопросы пробоподготовки образцов, повторяемости и воспроизводимости результатов испытаний, рассмотрена проблема получения корректных значений в условиях одновременно реализуемых адгезионного и когезионного процессов разрушения. В монографии [8] и в работах [9, 10], развивающих данный подход, изучена зависимость адгезионной прочности от природы полимерной матрицы, от степени отверждения связующего, от различных способов модифицирования матрицы и установлена связь физико-механических свойств волокнистых композитов с прочностью на границе раздела. Данный подход требует изготовления модельных образцов. Однако основная проблема связана с трудностью получения корректных данных для образцов с тонкими (10 мкм и менее) углеродными и стеклянными волокнами (а именно они применяются в современных конструкционных ПКМ), т.к. при испытании таких образцов может происходить не адгезионное разрушение, а разрушение по волокну.

Способы измерения адгезионной прочности в волокнистых композитах постоянно совершенствуются и в настоящее время все больше работ посвящены теоретическим и экспериментальным аспектам метода выталкивания волокна из матрицы (push-out) [11–15]. Данный подход позволяет проводить определение адгезионной прочности на образцах, подготовленных из промышленных или опытных композиционных материалов.

На типичной диаграмме «нагрузка-перемещение» при выталкивании единичного волокна выделяют до пяти характерных участков (рис. 2) [14]. Изменения хода зависимости может быть как резким (например, для керамоматричных композитов), так и плавным (для полимерных композитов). На первом участке зависимость имеет линейный вид, что

соответствует упругой деформации граничного слоя. На втором участке наблюдается отклонение от линейной зависимости, что связывают с началом процесса отслоения матрицы от волокна или с проявлением вязкоупругих свойств граничного слоя [12, 13]. Напряжение, при котором возникает нелинейность, называют напряжением начала отслоения (initial debonding stress,  $\sigma_0$ ). Напряжение достигает максимума ( $\sigma^*_d$ ), после которого следует резкое падение (третий участок). На четвертом участке возможен незначительный рост напряжения, который связывают с трением при скольжении волокна в условиях полного разрушения границы раздела ( $\sigma_{fr}$ ). На последнем участке зависимости напряжение постепенно падает по мере уменьшения площади контакта «волокно-матрица».

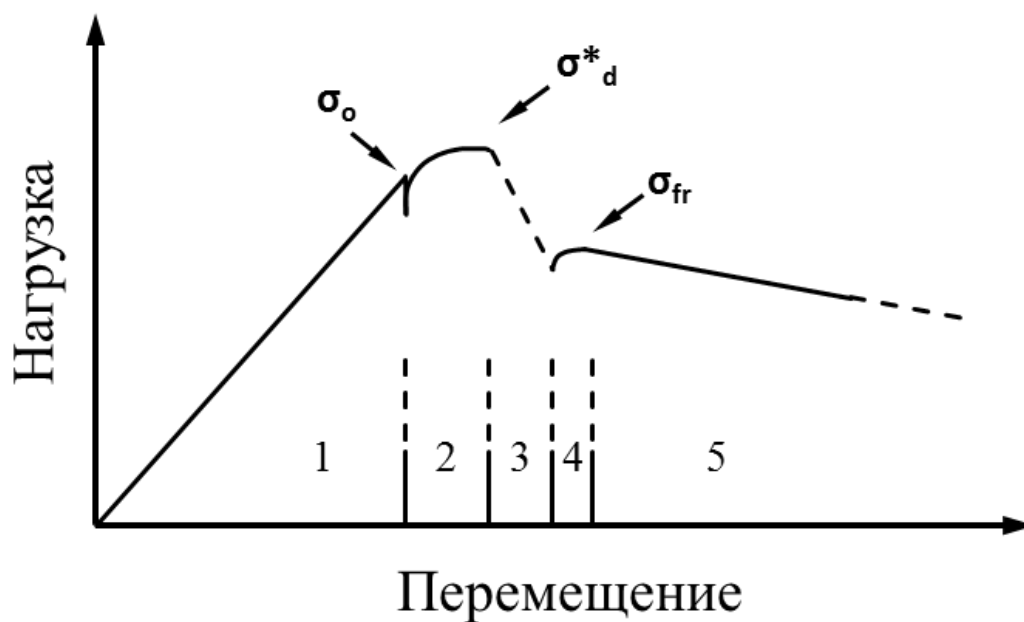


Рис. 2 – Вид зависимости «нагрузка-перемещение» при выталкивании единичного волокна (1–5 – характерные участки, пояснение в тексте) [14]

В работе [14] предложено рассматривать три различные зоны, расположенные по оси волокна от места контакта волокна с индентором вглубь образца (рис. 3): зону отслоения (open zone), зону скольжения (slip zone) и неповрежденную зону (continuous zone).

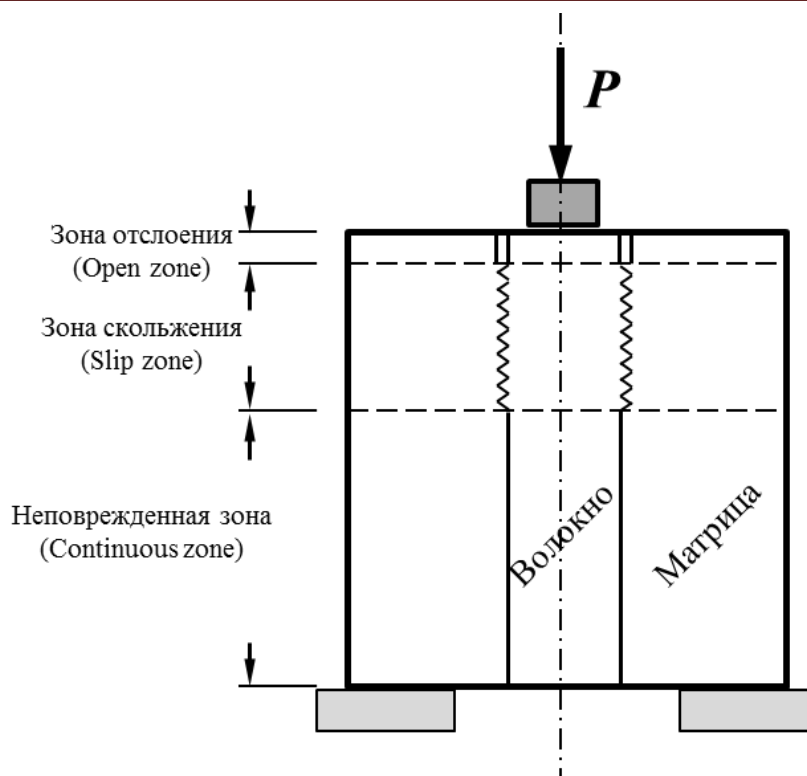


Рис. 3 – Схема границы раздела при индентировании [14]

Предложенная в работе [14] модель удовлетворительно предсказывает зависимости «нагрузка-перемещение» и «нагрузка-протяженность зоны отслоения матрицы от волокна».

В данной работе представлены результаты экспериментального определения адгезии эпоксидно-полисульфоновой матрицы к высокопрочным углеродным волокнам, различающимся, по данным растровой электронной микроскопии, диаметром и формой поперечного сечения и морфологией поверхности. Определение адгезионной прочности (напряжения сдвига по границе «волокно-матрица») проведено методом выталкивания волокна наноиндентором. Представлены электронно-микроскопические изображения поперечных сечений и поверхностей углеродных волокон, приведены изображения поверхностей образца в режиме топографической цветовой кодировки и профили поверхности, полученные методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КСЛМ).

## **Материалы и методы исследования**

Объектами исследования в данной работе являлись однонаправленные углепластики на основе двух марок высокопрочных волокон и эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном.

Пробоподготовка образцов для измерения адгезионной прочности «волоконно-матрица» методом выталкивания волокон наноиндентором включала вырезание пробы толщиной около 1 мм перпендикулярно оси волокон и механическое утонение и шлифование пробы последовательным применением абразивной бумаги с меньшей зернистостью. Данным способом были подготовлены образцы углепластиков толщиной 25 и 50 мкм.

С целью минимизации изгиба образца при воздействии индентора применяли оснастку – стандартную предметную сетку для просвечивающей электронной микроскопии с диаметром ячеек 160 мкм, при этом волокно выталкивали в ячейку предметной сетки. Образец на предметной сетке помещали на плоскопараллельный держатель и фиксировали по краям образца термопластичным клеем-расплавом. Держатель помещали на предметный столик комплекса для инструментального наноиндентирования Nanovea PB1000, с применением которого получали зависимость «нагрузка-перемещение индентора». Для осуществления выталкивания волокон при минимальном деформировании торцов волокон, через которые нагрузка передается всему волокну, применяли индентор в виде усеченного конуса с диаметром рабочей части 5 мкм. Измерение проводили в режиме постоянной скорости нагружения, которая составляла 20 мН/мин.

Измерение глубины вдавливания волокна и высоты части волокна, вышедшей с противоположной поверхности образца, проводили методом КСЛМ на микроскопе OLYMPUS LEXT OLS3100 при увеличении  $\times 1000$  (поле зрения  $96 \times 128$  мкм). Восстановление моделей поверхности, компьютерную обработку с целью удаления шумов и построение профилей поверхности проводили с применением программы LEXT-OLS3000.

Исследование поперечного сечения и поверхности углеродных волокон проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Zeiss EVO MA 10 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка 20 пА. Геометрические характеристики поперечного сечения волокон (диаметр, вытянутость, периметр) определяли на РЭМ-изображениях в программе КОМПАС-3D V14.

### Результаты и их обсуждение

Проведены исследования геометрических характеристик поперечного сечения и морфологии поверхности углеродных волокон. На изображениях, приведенных на рис. 4, показано различие в форме и размерах поперечного сечения и морфологии поверхности.

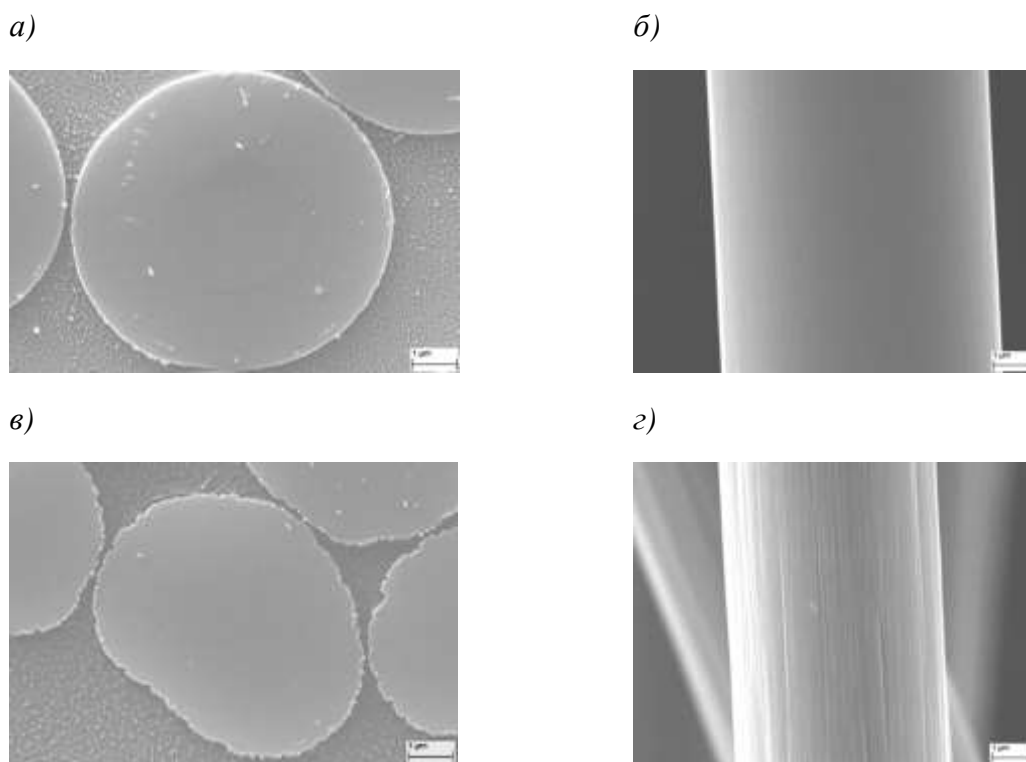


Рис. 4 – Поперечное сечение (а, в) и поверхность (б, г) углеродных волокон  
(пояснения в тексте)

Для волокон марки №1 (рис. 4, а, б) характерна круглая форма поперечного сечения, средний диаметр 6,6 мкм (разброс значений от 5,3 до 8,0 мкм) и гладкая поверхность. Волокна марки №2 (рис. 4, в, г) представлены различной формой поперечного сечения: от округлой до



бобовидной, имеют средний диаметр 5,2 мкм (разброс значений от 3,2 до 7,0 мкм) и фибриллизованную поверхность.

Проведены исследования по выталкиванию единичных углеродных волокон из образцов полимерных композитов. По кривой «нагрузка-перемещение индентора» при выталкивании единичного волокна определяли максимальное значение нагрузки. На полученных кривых выявляется не менее двух характерных значений нагрузки – значение нагрузки, соответствующее началу отклонения зависимости от линейной, и максимальное значение нагрузки.

Из допущения об однородном напряженном состоянии граничного слоя при воздействии индентора значение напряжения сдвига по границе раздела «волокно-матрица» вычисляли по формуле:

$$\tau = \frac{P}{\Pi h}$$

где  $P$  – максимальная нагрузка, Н;  $\Pi$  – периметр поперечного сечения волокна, м;  $h$  – толщина образца композита, м

В таблице 1 приведены средние значения адгезионной прочности, разброс значений и коэффициент вариации.

Таблица 1

Адгезионная прочность «волокно-матрица»

Напряжение сдвига по границе раздела «волокно-матрица»	Углепластик на основе волокон марки №1	Углепластик на основе волокон марки №2
Среднее значение, МПа	<u>105</u> 85 ÷ 127	<u>105</u> 49 ÷ 165
Коэффициент вариации, %	12,6	37,1

Результаты эксперимента показывают, что при одинаковой величине адгезионной прочности размах значений измеряемой характеристики

существенно различается для волокон различного диаметра, формы поперечного сечения и морфологии поверхности.

Рассмотрение правомерности подобного подхода к определению адгезионной прочности и физического смысла получаемых значений напряжения сдвига по границе «волокно-матрица» целесообразно начать с анализа литературных данных.

В работе [15] приведены результаты исследования зависимости нагрузки при выталкивании волокна от толщины образца и показано, что данная зависимость линейна в диапазоне толщин образцов от 50 до 100 мкм. В работе [15] сделан вывод, что определяемые методом выталкивания единичного волокна характеристики адгезионной прочности являются константами материала, так как не зависят от размеров образца. Данное заключение входит в некоторое противоречие с положениями отечественных работ по определению адгезионной прочности «волокон-матрица» методом вытягиванием волокна из матрицы [8–10]. В монографии [8] и работах [9, 10] показано, что измеренная средняя адгезионная прочность (напряжение сдвига по границе «волокно-матрица») в большинстве случаев уменьшается с увеличением длины склейки (площади контакта «волокно-матрица»). В монографии [8] подробно рассмотрены вероятные причины подобной зависимости и сделано предположение, что основная причина – наличие остаточных напряжений на границе раздела, наведенных на стадии отверждения композиции. В монографии [8] показано, что при уменьшении площади контакта ( $S \rightarrow 0$ ) значение адгезионной прочности, определенное в эксперименте по вытягиванию волокна из матрицы, будет стремиться к некоторому постоянному значению, обозначаемому как локальная [8] или истинная [10] адгезионная прочность. Указанное противоречие, вероятно, устраняется тем фактом, что площадь контакта «волокно-матрица» в экспериментах по выталкиванию волокон на порядок меньше, чем в случае испытаний на вытягивания волокна из матрицы. Таким образом, полученные

в данной работе экспериментальные значения адгезионной прочности «волокно-матрица» могут рассматриваться как константы для данных систем «волокно-матрица» в исходном состоянии.

Фактором, определяющим корректность полученных значений адгезионной прочности, является соответствие значений перемещения индентора, регистрируемых при записи кривой «нагрузка-перемещение индентора», и действительного перемещения волокна при выталкивании индентором. С целью подтверждения прохождения процесса выталкивания волокна из утоненного образца углепластика проводили исследование лицевой и обратной сторон образца методом КСЛМ. Примеры изображений поверхностей образца в режиме топографической цветовой кодировки и их профили приведены на рис. 5.

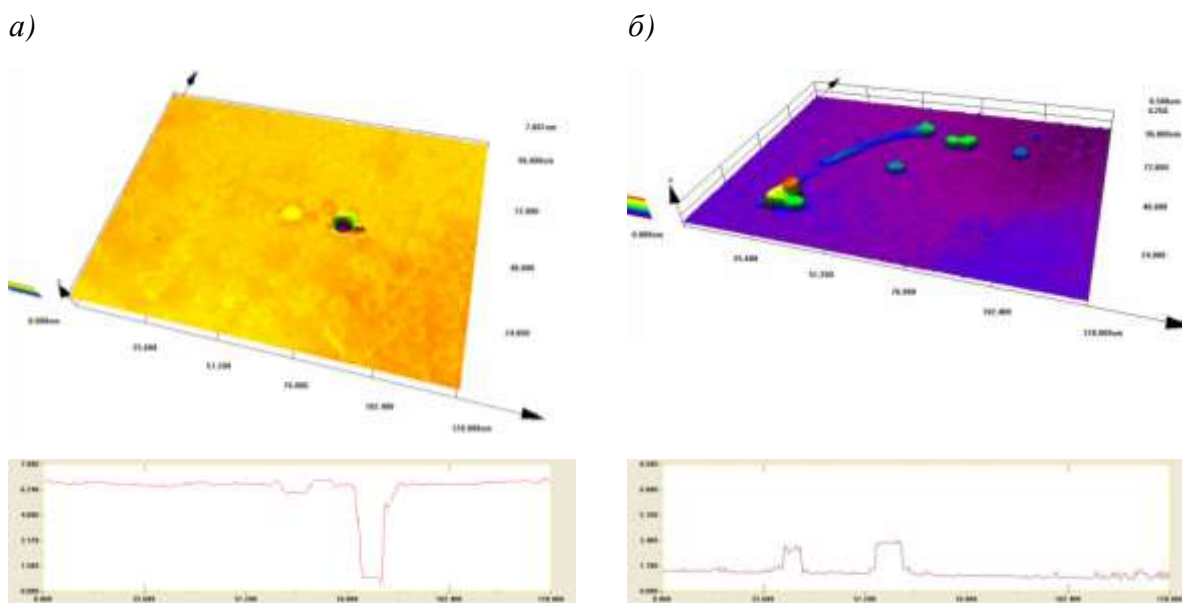


Рис. 5 – Изображения в режиме топографической цветовой кодировки и профили поверхности лицевой (а) и обратной (б) стороны образца после выталкивания волокон (увеличение  $\times 1000$ )

Из приведенных на рис. 5 изображений и профилей поверхностей видно, что процесс выталкивания волокна проходит корректно и значения конечного положения индентора при выталкивании волокна можно сравнивать с перемещением волокна по данным КСЛМ.

Предложенная методика экспериментального определения напряжения сдвига по границе раздела «волокно-матрица», состоящая в проведении выталкивания единичных волокон индентором из утоненного образца полимерного композита с записью кривой «нагрузка-перемещение индентора», позволяет получить значение адгезионной прочности, которое не требует математического моделирования для восстановления истинного значения и является константой системы «волокно-матрица».

#### Литература

1. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии, 2017. №5. С. 344–348. DOI:10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348
2. Hughes J.D.H. The carbon fibre/epoxy interface - a review //Composites Science and Technology, 1991. Vol. 41. P. 13–45.
3. Kim J.-K., Mai Y.-W. Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites. Oxford: Elsevier. 1998. 486 p.
4. Гуляев А.И., Яковлев Н.О., Крылов В.Д., Лашов О.А. Применение фрактографического анализа при исследовании межслоевого разрушения ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2017. №3. С. 65–74. DOI: 10.18577/9140-2071-2017-0-3-65-73.
5. Гарифуллин А.Р., Абдуллин И.Ш. Современное состояние проблемы поверхностной обработки углеродных волокон для последующего их применения в полимерных композитах в качестве армирующего элемента //Вестник Казанского технологического университета, 2014. №7. С. 80–85.
6. Нелюб В.А., Белов П.А. Методы повышения стойкости углепластиков к деламации за счет управления адгезией волокна к матрице //Новости материаловедения. Наука и техника, 2013. №5. С.3. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения 25.01.2019).

7. Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites //Progress in Materials Science, 2015. Vol. 73. P. 1–43.
8. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно. М.: Химия. 1987. 192 с.
9. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М. Адгезия модифицированных эпоксидных матриц к армирующим волокнам //Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2016. №5. С. 439–447.
10. Сергеев А.Ю., Турусов Р.А., Баурова Н.И. Определение адгезионной прочности соединений на примере испытаний образцов методом выдергивания волокон из матрицы //Композиты и наноструктуры, 2017. №1. С. 52–62.
11. Haeberle D.C. The use of nanoindentation to determine composite interfacial shear strength and the effects of environmental aging: Thesis for the degree of Master of Science in Engineering Science and Mechanics. Blacksburg. 2001. 112 pp.
12. Jager J., Sause M.G.R., Burkert F., Moosburger-Will J., Greisel M., Horn S. Influence of plastic deformation on single-fiber push-out tests of carbon fiber reinforced epoxy resin //Composites: Part A, 2015. Vol. 71. P. 157-167.
13. Gallo S.C., Li X., Zhang Z., Charitidis C., Dong H. Viscoelastic response of carbon fibre reinforced polymer during push-out tests// Composites Part A, 2018. Vol. 112. P. 178–185.
14. Tandon G.P., Pagano N.J. Micromechanical analysis of the fiber push-out and re-push test //Composites Science and Technology, 1998. Vol. 58. P. 1709–1725.
15. Zhang L., Ren C., Zhou C., Xu H., Jin X. Single fiber push-out characterization of interfacial mechanical properties in unidirectional CVI-C/SiC composites by the nano-indentation technique //Applied Surface Science, 2015. Vol. 357. P. 1427–1433.

УДК 546.26, 543.57, 62-405.8

**Влияние температуры микрофазового разделения  
и реакционной способности терморективного компонента  
на физико-химические свойства углеродных матриц,  
получаемых пиролизом композиций на основе резольных смол**

Хасков М.А.<sup>1</sup>; Синяков С.Д.<sup>1</sup>; Сорокин О.Ю.<sup>1</sup>; Шестаков А.М.<sup>1</sup>;  
Гуляев А.И.<sup>1</sup>; Сульянова Е.А.<sup>1</sup>; Валуева М.И.<sup>1</sup>; Давыдова Е.А.<sup>1</sup>;  
Пономаренко С.А.<sup>1</sup>; Зеленина И.В.<sup>1</sup>; Синяков С.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

**Аннотация:**

*Рассмотрено влияние температуры микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, (МРИП) и реакционной способности терморективной составляющей на физико-химические свойства пиролизатов, получаемых из порообразующих композиций на основе резольных смол. Показано, что температура МРИП и реакционная способность резольной смолы позволяет контролировать размеры пор, проницаемость и реакционную способность к процессам карбидообразования.*

**Ключевые слова:**

*пористая углеродная матрица; резольные смолы; этиленгликоль; микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией; термический анализ; электронная микроскопия.*

## **Введение**

Матрицы на основе элементного углерода с развитой пористой структурой, пониженной плотностью и повышенными транспортными свойствами широко используются как прекурсоры керамоматричных композиционных материалов (ККМ), получаемых методом реактивной инфльтрации расплавом (РИР) [1]. Такие углеродные матрицы обычно получают путем пиролиза полимерных прекурсоров, например, фенолформальдегидных резольных смол, которые характеризуются одним из наиболее высоких выходов по углероду. Стоит, однако, отметить, что пиролиз фенолформальдегидной резольной смолы приводит к получению углеродного материала с относительно невысокой пористостью и возможностью массопереноса через ее структуру (транспортными свойствами), что затрудняет его использование при дальнейшем получении ККМ методом РИР. В настоящее время известно несколько подходов получения пористых углеродных матриц, которые включают в себя направленную кристаллизацию, темплатный синтез, использование различных органических порообразователей и др. [1]. Одним из удобных методов получения пористой углеродной структуры является использование на этапе полимеризации термореактивного полимерного прекурсора явлений микрофазового разделения, позволяющих при относительно мягких условиях контролировать структуру образуемой полимерной матрицы – прекурсора. Одной из часто используемых систем для этих целей является резольная смола/этиленгликоль/катализатор поликонденсации. В процессе поликонденсации резольной смолы и процессов микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП), этиленгликоль выделяется в отдельные домены, определяемые условиями МРИП, которые при дальнейшем доотверждении и пиролизе удаляются, оставляя за собой поры.

Целью данной работы являлось изучение свойств, в том числе транспортных и реакционной способности при карбидообразовании,

пиролизатов, полученных после процессов МРИП, проведенных при различных условиях, а также после частичной замены фенола крезолами на стадии синтеза резольных смол.

### **Экспериментальная часть**

Резольные смолы синтезировали на основе фенола, мета- и пара-крезолов, и параформальдегида в щелочной среде (мольное соотношение гидроксильная группа в ароматических спиртах / карбонильная группа в формальдегиде / NaOH = 1 / 1,7 / 0,024). Образцы полученные на основе чистого фенола и частичного замещения фенола мета- и пара-крезолом обозначали как ФФС, мКФС и пКФС, соответственно. Для приготовления порообразующих композиций использовали 20 массовых частей резольной смолы, 20 массовых частей этиленгликоля (Э) и 2,1 массовые части паратолуолсульфохлорида (Т). Порообразующие композиции, полученные на основе смол ФФС, мКФС и пКФС обозначали как ФФЭТ, мКФЭТ и пКФЭТ, соответственно. Для синтеза углеродных матриц на начальном этапе проводили при выбранной температуре отверждение порообразующей композиции, сопровождаемое МРИП, затем доотверждение при 180°C в течение 6 ч с последующим пиролизом образцов в атмосфере аргона по температурному режиму, предложенному ранее [1], обеспечивающего равномерное изменение плотности образца.

Время гелеобразования определяли на гель-таймере GelNorm. Термогравиметрический анализ проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тиглях в атмосфере азота при скорости нагревания 5 К/мин. Термомеханический анализ проводили на приборе TMA 402 F1 Hyperion при скорости нагревания 5 К/мин в атмосфере азота. Термопорометрию проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix в атмосфере аргона при скорости нагревания 1 К/мин. Исследование структуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе Zeiss



EVO MA. Рентгеновский дифракционный анализ проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600, излучение Cu K $\alpha$ .

### Результаты и обсуждения

В процессе отверждения порообразующих композиций происходит поликонденсация резольной фенолформальдегидной смолы с выделением низкомолекулярных продуктов поликонденсации (воды и др.) и испарением образуемой смеси этиленгликоль – вода, что сопровождается появлением невоспроизводимых суперпозиций эндотермических эффектов на экзотермическом пике отверждения. Для предотвращения наблюдаемых артефактов и исследования процессов отверждения методом дифференциальной сканирующей калориметрии использовались тигли высокого давления. Результаты отверждения и определения времени гелеобразования, используемых порообразующих композиций, представлены в таблице 1.

Таблица 1  
Результаты ДСК отверждения и время гелеобразования полученных связующих на основе резольных смол, этиленгликоля и пара-толуолсульфохлорида

Композиция	T <sub>НАЧАЛО</sub> <sup>1</sup> , °C	T <sub>ПИК</sub> <sup>2</sup> , °C	T <sub>ОКОНЧАНИЕ</sub> <sup>3</sup> , °C	t <sub>ГЕЛЬ</sub> <sup>4</sup> при 70°C, мин
ФФЭТ	76±1	109±1	169 ±1	20±2
МКФЭТ	74±1	109±1	149±1	11±2
пКФЭТ	77±1	115±1	186±1	64±2

1 - Температура экстраполированного начала эффекта отверждения,

2 - Температура максимума пика,

3 - Температура экстраполированного окончания эффекта,

4 – Время гелеобразования.

Как видно из таблицы 1 частичная замена фенола крезолами приводит к изменению кинетики отверждения (смещению температуры начала и окончания реакции, изменению времени гелеобразования), что может быть связано с положительным индуктивным эффектом метильного заместителя, который, в зависимости от местоположения, замедляет или ускоряет электрофильное присоединение в орто- или пара-положение фенольного



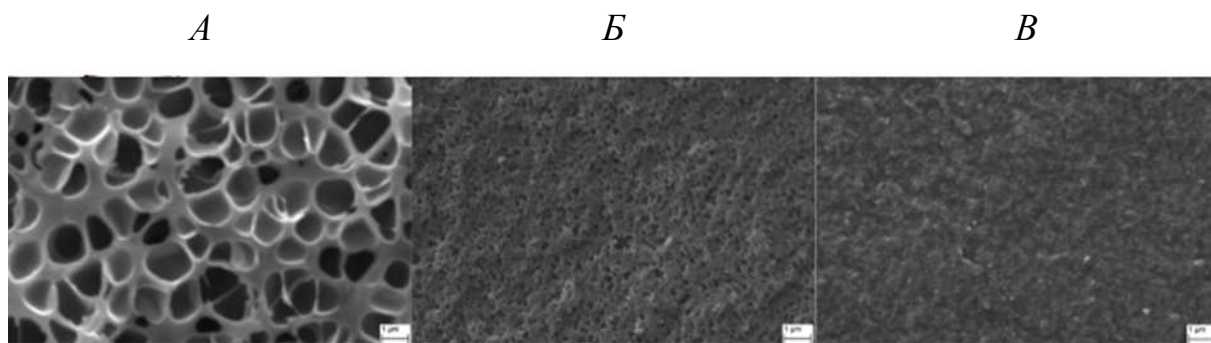


Рис. 2 – Микроструктура пиролизатов, полученных на основе композиции ФФЭТ после проведения стадии МРИП при различных температурах:  
А – 50°C; Б – 60°C; В – 70°C [1]

Как видно из рис.2 с увеличением температуры МРИП образуемые размеры макропор (поры с диаметром выше 50 нм) уменьшаются. Стоит отметить, что повышение температуры способствует увеличению скорости полимеризации (поликонденсации) термореактивной составляющей. Изменение скорости реакции, например, посредством увеличения реакционной способности резольной смолы должно приводить к похожим результатам. Действительно, как видно из рис.3 при одинаковой температуре МРИП с увеличением реакционной способности резольной смолы размеры макропор, как и в случае увеличения температуры, уменьшаются.

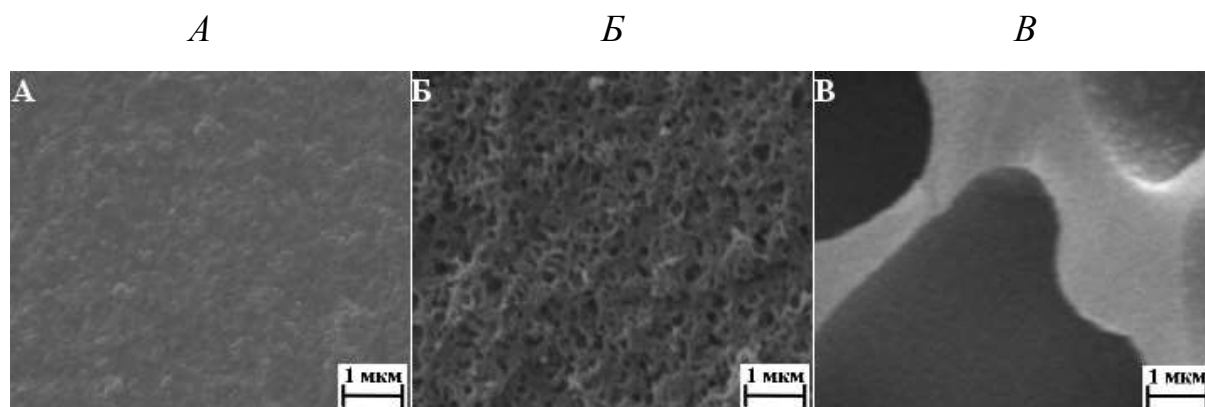


Рис.3 – Микроструктура пиролизатов, полученных на основе различных композиций после проведения стадии МРИП при температуре 60°C:  
А – мKFЭТ; Б - ФФЭТ; В – пKFЭТ

Стоит отметить, что наблюдаемые тенденции хорошо согласуются с математической моделью, разработанной в работе [2], в похожей системе: резольная смола/этиленгликоль/катализатор поликонденсации. При этом,

однако, следует подчеркнуть, что при измерении распределения мезопор по размерам полученных пиролизатов, наблюдается совершенно противоположная картина. Так на рис. 4 представлены данные распределения пор по размерам, полученные с помощью метода термoporометрии [1].

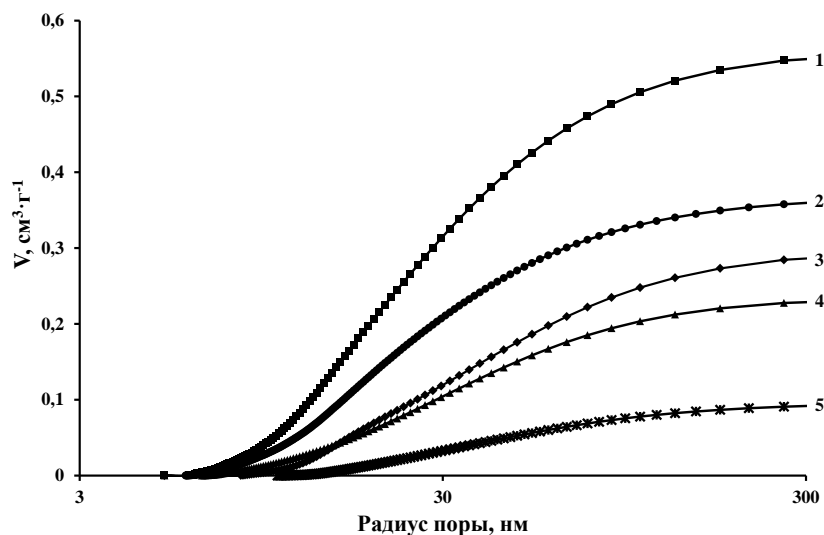


Рис.4 – Интегральные кривые распределения пор по размерам пиролизованных образцов, полученных на основе: 1 – мКФЭТ( $T_{\text{МРИП}}=60^{\circ}\text{C}$ ), 2 – ФФЭТ( $T_{\text{МРИП}}=70^{\circ}\text{C}$ ), 3 – пКФЭТ( $T_{\text{МРИП}}=60^{\circ}\text{C}$ ), 4 – ФФЭТ( $T_{\text{МРИП}}=60^{\circ}\text{C}$ ), 5 – ФФЭТ( $T_{\text{МРИП}}=50^{\circ}\text{C}$ )

Наблюдаемые закономерности, т.е. увеличение суммарного объема мезопор (от 2 нм до 50 нм) и микропор (от 50 нм до 300 нм) с увеличением температуры МРИП, могут быть связаны с поликонденсацией этиленгликоля [1]. Олигоэтиленгликоль может образовывать области, которые при пиролизе приводят к образованию дополнительных пор. Также повышенная скорость отверждения термореактивной составляющей может обуславливать увеличение интенсивности микрофазового разделения [1], т.е. более полное и равномерное по объему матрицы разделение фаз отвержденного резол и этиленгликоля. Образующиеся микровключения, обогащенные этиленгликолем, также могут быть причиной дополнительного вклада в суммарную пористость пиролизатов.

На основании полученных кривых распределения пор по размерам, были рассчитаны значения пористости, образуемой порами с радиусом от 5

до 350 нм, а также проницаемость в приближении капиллярной модели с переменным диаметром [3] и геометрическим фактором равным 1/32. Полученные значения представлены в таблице 2.

Таблица 2

Рассчитанные транспортные свойства пиролизованных образцов

Композиция	$T_{\text{МРИП}}^1, ^\circ\text{C}$	Пористость <sup>2</sup> , %	Проницаемость <sup>3</sup> , $\text{нм}^2$
ФФЭТ	50	10±1	5±1
ФФЭТ	60	19±4	5±1
ФФЭТ	70	36±4	7±1
мКФЭТ	60	56±6	11±1
ФФЭТ	60	19±4	5±1
пКФЭТ	60	29±5	9±1

<sup>1</sup>Температура стадии микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией,

<sup>2</sup>Пористость рассчитана для пор радиусами от 5 до 350 нм,

<sup>3</sup>Проницаемость рассчитана для пор радиусами от 5 до 350 нм и геометрическим фактором равным 1/32

Как видно из таблицы 2 рассчитанная пористость, обусловленная порами с радиусом от 5 до 350 нм, возрастает с увеличением температуры МРИП. Частичная замена фенола крезолами также приводит к незначительному увеличению рассчитанной пористости. Тем не менее, проницаемость пористой структурой с размерами пор от 5 до 350 нм несущественно зависит от температуры МРИП и составляет 5–7  $\text{нм}^2$ . Частичная замена фенола крезолами также позволяет незначительно увеличить проницаемость углеродной структуры. Увеличение пористости и проницаемости в данном случае может быть связано с повышенной дефектностью отвержденных матриц из фенол-крезольной композиции. Например, выход по углероду после пиролиза отвержденной смолы на основе фенолформальдегидной смолы составляет 52±2 мас.%, тогда как для смолы на основе фенола и мета-крезола он равен 45±2 мас.%. Более того, повышенная дефектность углеродной матрицы, вследствие частичной замены фенола крезолами, возможно, обуславливает ее повышенную реакционную способность в химической реакции с карбидообразующим эвтектическим составом  $\text{ZrSi}_9$ . Так, на рис.5 представлены ДСК-кривые процесса

карбидообразования  $ZrSi_9$  и пиролизатов, полученных на основе фенолформальдегидной смолы (кривая 2) и крезол/фенолформальдегидной смолы (кривая 3).

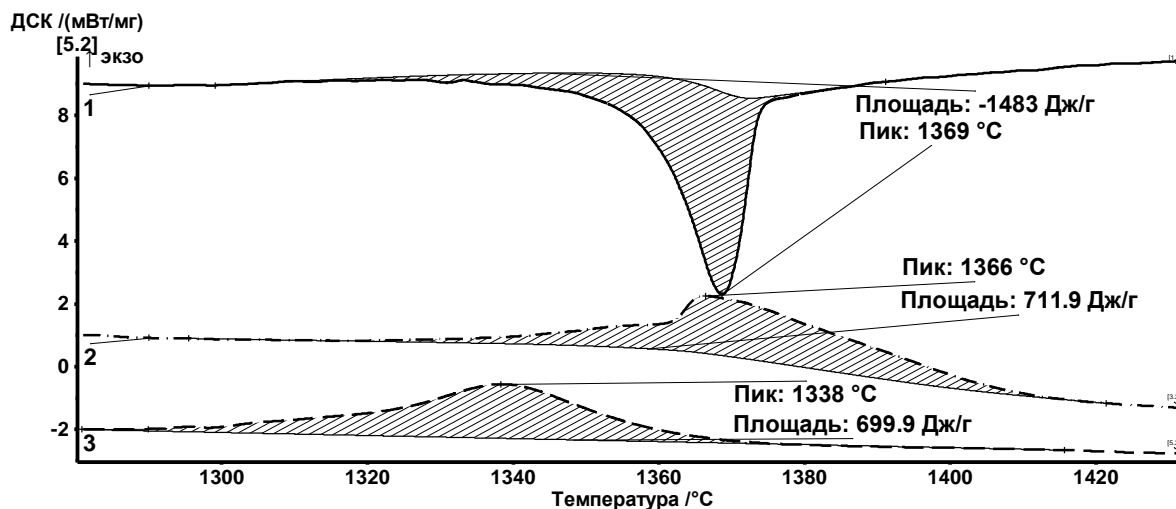


Рис. 5 – Кривые ДСК: кривая 1 – плавление эвтектического состава  $ZrSi_9$ ; экзотермический эффект реакции карбидообразования  $ZrSi_9$  и пиролизата, полученного на основе композиции ФФЭТ (кривая 2) и МКФЭТ (кривая 3)

Как видно из Рис. 5 в случае частичной замены фенола крезолами экзотермический эффект реакции карбидообразования начинается при более низких температурах, что может указывать на повышенную реакционную способность пиролизатов на их основе.

Полученные образцы были исследованы с использованием рентгеновской дифракции. Согласно полученным данным полученные пиролизаты являются аморфным материалом с относительно невысокими и уширенными рентгеновскими отражениями кристаллических фаз, среди которых фиксируются 002 и 101 отражения графитовой фазы. На основании положения рефлекса графита  $d_{002}$  [4] и его ширины на полувысоте были рассчитаны межплоскостные расстояния и размеры областей когерентного рассеяния графита вдоль кристаллографической оси С. Для расчетов использовали формулы Вульфа-Брегга и Дебая-Шеррера [5]. На основании положения рефлекса графита  $d_{101}$  [4] и его ширины на полувысоте были рассчитаны межплоскостные расстояния и размеры областей когерентного

рассеяния графита вдоль кристаллографической оси С. Для расчетов использовали формулы Вульфа-Брегга и Дебая-Шеррера [5]. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Свойства пиролизованных образцов на основе резольных смол и порообразующих композиций

Композиция	$T_{\text{МРИП}}^1, \text{ }^\circ\text{C}$	$\text{ОКР}_C^2, \text{ нм}$	$\text{ОКР}_A^3, \text{ нм}$	$d_{L-L}^4, \text{ нм}$
ФФЭТ	50	35±4	31±3	0,340±0,01
ФФЭТ	70	33±3	24±3	0,340±0,01
МКФЭТ	60	39±3	30±3	0.340±0.001

1 – Температура микрофазового разделения, индуцированного полимеризацией;

2 - Размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения вдоль кристаллографической оси С графита, рассчитанные из 002 рефлекса графитовой фазы по уравнению Дебая-Шеррера [5];

3 - Размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения вдоль кристаллографической оси А графита, рассчитанные из 101 рефлекса графитовой фазы по уравнению Дебая-Шеррера [5];

4 - Межплоскостное расстояние фазы графита, рассчитанные из уравнения Вульфа-Брегга [5];

Таким образом, согласно данным рентгенографических исследований полученные пиролизаты представляют собой рентгеноаморфный материал с включениями кристаллического графита размерами  $\sim 30 \pm 10$  нм вдоль кристаллографических осей А и С.

## Выводы

В работе изучено влияние температуры микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП), и реакционной способности термореактивной составляющей композиции (резольной смолы) на параметры массопереноса в системе (распределение пор по размерам и проницаемость) и реакционную способность по отношению к процессам карбидообразования эвтектическим расплавом состава  $\text{ZrSi}_9$ . Показано, что понижение температуры МРИП и реакционной способности резольного компонента приводит к увеличению видимого размера пор, но уменьшению суммарного объема пор размером от 5 до 300 нм. Показано, что частичная замена фенола крезолами приводит к понижению температуры начала

реакции карбидообразования полученных пиролизатов с эвтектическим расплавом  $ZrSi_9$ . Показано, что пиролизаты представляют собой рентгеноаморфный материал с включениями кристаллического графита размерами в несколько десятков нанометров.

### **Благодарность**

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках выполнения проекта № 17-03-01163.*

### Литература

1. Khaskov M.A., Gulyaev A.I., Sinyakov S.D., Ponomarenko S.A. The using of thermal analysis methods for study of pore formation in the system resol phenol-formaldehyde resin – Ethylene glycol – p-toluenesulfonyl chloride // Materials Chemistry and Physics. 2019. V.233. P.236–241.
2. Zhang G., Liu G., Shi Z., Qiao G. Dynamics of spinodal decomposition coupled with chemical reaction in thermosetting phenolformaldehyde resin-based solutions and its application in monolithic porous materials, RSC Advances. 2014. V.4. P.7068–7078.
3. Garcia-Bengochea I., C. W. Lovell, L. E. Wood, A. G. Altschaeffl The relation between permeability and pore size distribution of compacted clayey silts //Interim Report, Purdue University, West Lafayette, Indiana, April 4, 1978, 179 p.
4. Howe J.Y., Rawn C.J., Jones L.E., Ow H. Improved Crystallographic Data for Graphite //Powder Diffraction. 2003. V.18. №2. P.150–154
5. Хасков М.А. Реакции внедрения и карбидообразования в системах графит - литий и фуллерит ( $C_{60}$ ;  $C_{70}$ ) – литий: автореф. дис. канд.хим.наук. М.: МГУ, 2008. 23 с.



УДК 539.217:539.219.3

## **Климатические воздействия как оценка ремонтпригодности изделий из углепластика**

Старцев В.О.<sup>1</sup>, д.т.н.; Постнов В.И.<sup>1</sup>, д.т.н.;

Вешкин Е.А.<sup>1</sup>, к.т.н., Баранников А.А.<sup>1</sup>

admin@viam.ru

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### **Аннотация:**

*Статья посвящена определению состояния поврежденных конструкций из ПКМ после восстановительного ремонта с оценкой их климатической стойкости и использования полученных результатов для оценки ремонтпригодности изделий из углепластика и ПКМ в целом.*

*The article is devoted to determining the state of damaged structures of PCM after repair with an assessment of their climatic stability and the use of the results to assess the maintainability of products from carbon fiber and PCM as a whole.*

### **Ключевые слова:**

*углепластик, трехслойные сотовые конструкции, ударные повреждения, ремонт, прочность при сжатии, влагоперенос.*

## **Введение**

Рост объемов применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) нового поколения в конструкциях авиационной техники (АТ), актуализирует и выводит на первый план обеспечение ее безопасности, надежности и экономической эффективности авиационной техники (АТ). При этом резко увеличивается объем работ, связанных с их обслуживанием и ремонтом. Одной из причин роста является особенность ПКМ – их высокая «чувствительность» (снижением показателей прочности) к ударным воздействиям характерным для эксплуатации в различных климатических условиях [1–22]. Стоит отметить, что отсутствуют статистические данные по изменению свойств ПКМ нового поколения при эксплуатации в составе конструкции АТ, что делает невозможным прогнозирование поведения ПКМ при их эксплуатации.

С учетом вышеизложенного, были проведены работы по исследованию свойств ряда ПКМ авиационного назначения с механическими повреждениями в различных климатических условиях. В работах [11, 12, 19, 21] представлены результаты которые показали, что в монолитных образцах с механическими повреждениями коэффициент диффузии и предельное влагонасыщение возрастают на 20–70%. При этом после экспонирования в течение 6–18 месяцев в 4 климатических зонах разрушающее напряжение при сжатии уменьшается на 5–7%. Проведенные исследования так же показали, что на начальном этапе экспонирования 5 марок ПКМ среднее изменение коэффициента диффузии влаги в 5 раз больше, а после 18 месяцев экспонирования — в 3 раза превышает изменения предела прочности при сжатии.

На основе этих исследований был разработан стандарт организации СТО 1-595-591-483-2015 «Климатические испытания ПКМ с регламентированными повреждениями при ударе» [20].

Большой практический интерес, наряду с оценкой повреждений элементов конструкции АТ механическими ударными нагрузками, представляет определение состояния поврежденных конструкций из ПКМ после восстановительного ремонта с оценкой их климатической стойкости.

Ремонт является одним из четырех важнейших элементов влияющих на повышение эксплуатационной надежности АТ и как следствие увеличение ее эффективности.

В этой связи были исследованы механические характеристики и показатели влагопереноса монолитных и трехслойных сотовых образцов на основе углепластика ВКУ-30К.Р14535 в исходном состоянии, после механического ударного повреждения и после ремонта с учетом климатического воздействия.

### **Материалы и методы**

Для проведения исследований были изготовлены монолитные образцы из углепластика ВКУ-30К.Р14535 чей вид и габаритные размер регламентируются требованиями указанными в ГОСТ 33496-2015 «Испытания на сопротивление повреждению при ударе падающим грузом», а так же ГОСТ 33495-2015 (ASTM D 7136/D 7136M) «Механические испытания на сжатие после удара». Образцы выполнены длиной  $150 \pm 0,25$  мм, шириной  $100 \pm 0,25$  мм, толщиной  $4,5 \pm 0,25$  мм с квазиизотропной схемой армирования ( $[45/0/-45/90]_{32}$ ) рисунок 1а. Углепластик изготавливается из клееного препрега КМКУ-3м.150.Р14535.45 ТУ 1-595-14-1304.



Рис. 1 – Вид образцов

а - монолитные образцы из углепластика ВКУ-30К.Р14535;  
б – трехслойные сотовые образцы

Были изготовлены трехслойные сотовые образцы рисунок 1б, где обшивки изготавливались из КМКУ-3м.150.P14535.45 и КМКС-4м.175.T64.55 ТУ 1-595-14-1065 и алюминиевого сотового наполнителя АМг2-Н-2,5-30 (01-11-10) ОСТ 100728-75. КМКС-4м.175.T64.55 является защитным слоем между углеродным наполнителем и алюминиевым сотовым наполнителем, для исключения разрушения углеродных волокон от соприкосновения их с сотовым наполнителем при формовании и защиты их от коррозии в процессе эксплуатации. Вид и габаритные размеры трехслойных сотовых образцов регламентируются требованиями указанными в ГОСТ 33496-2015 «Испытания на сопротивление повреждению при ударе падающим грузом» и ГОСТ Р 56809-2015 «Определение предела прочности на сжатие параллельно плоскости «сэндвич»-конструкций». Образцы выполнены длиной  $150 \pm 0,25$  мм, шириной  $100 \pm 0,25$  мм, толщиной  $12,8 \pm 0,25$  мм в которых обшивки выполнены с квазиизотропной схемой армирования  $([45/0/-45/90]_8[0/0]_2)$ . Сотовый наполнитель уложен таким образом, что клеевые полосы параллельны направлению основы тканого наполнителя в обшивках. Анализ работ [1, 3, 4, 23–30] показывает, что наиболее распространенные и информативные повреждения в результате ударного воздействия являются вмятина и пробоина. В монолитных конструкциях вмятина сопровождается наличием сколов, забоин и расслоением по толщине конструкции. В трехслойных сотовых конструкциях вмятина сопровождается помимо выше сказанного повреждением сотового наполнителя и его отслоением от обшивки. Пробоина в монолитных и трехслойных сотовых конструкциях включает в себя все сказанное выше, а так же частичное разрушение армирующего волокна. В трехслойных сотовых конструкциях пробоина с повреждением верхней обшивки и сотового наполнителя. С учетом выше изложенного, была подобрана энергия удара, соответствующая для монолитных образцов и трехслойных сотовых образцов дефекту вмятина (соответственно 14,5 Дж ( $0,5 E_a$ ), 7,5 Дж ( $E_a$ )) и пробое (соответственно 39,0 Дж ( $1,25 E_a$ ), 15 Дж ( $2E_a$ )). Путем ударного воздействия, свободно падающим грузом нанесены

искусственные повреждения на монолитные и трехслойные сотовые образцы по ГОСТ 33496-2015 рисунок 2.



Рис. 2 – Вид образцов с ударным повреждением

а – лицевая сторона монолитных образцов (слева направо: пробоина, вмятина); б – тыльная сторона монолитных образцов (слева направо: пробоина, вмятина); в – трехслойный сотовый образец (вмятина); г – трехслойный сотовый образец (пробоина)

По результатам эхо-импульсного контроля монолитных образцов установлено (рисунок 3а), что энергия удара 14,5 Дж вызывает повреждение поверхности площадью 1142 мм<sup>2</sup>, а при 39,0 Дж — 5430 мм<sup>2</sup>. По результатам импендансного контроля трехслойных сотовых образцов установлено (рисунок 3б), что энергия удара 7,5 Дж вызывает повреждение их поверхности площадью 572 мм<sup>2</sup>, а при 15,0 Дж — 961 мм<sup>2</sup>.

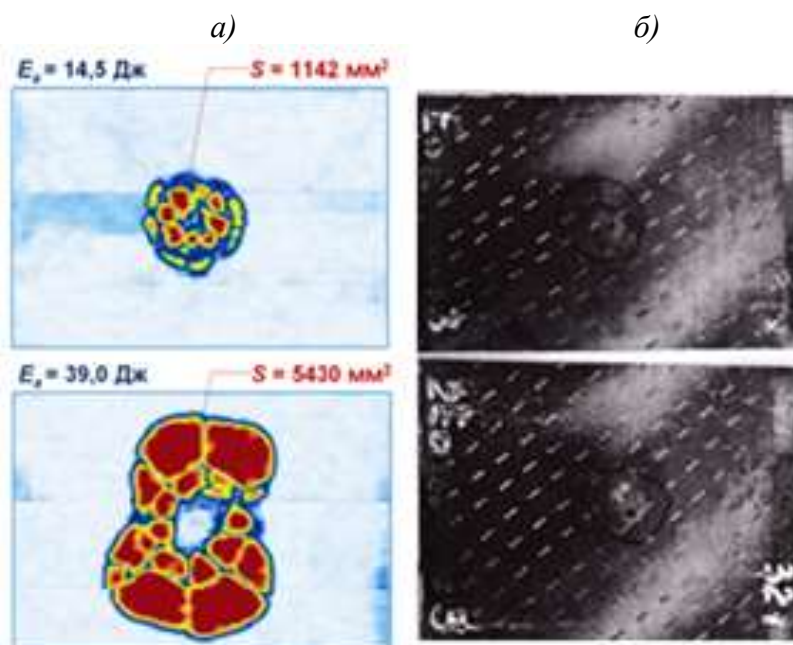


Рис. 3 — Ультразвуковой контроль монолитных и трехслойных сотовых образцов после ударного воздействия

а – С-сканы монолитных образцов после ударного воздействия (сверху вниз  $E_a=14,5$  Дж и  $E_a=39,0$  Дж); б – размеченная граница повреждений трехслойных сотовых образцов после ударного воздействия (сверху вниз  $E_a=7,5$  Дж и  $E_a=15$  Дж)

После определения границ повреждения в образцах и опираясь на отечественный и зарубежный опыт, был произведен их ремонт. Ремонт проводился препреговым способом при повышенной температуре с использованием метода вакуумного формования, из аналогичных материалов, что и исходные образцы. Схема ремонта монолитных и трехслойных сотовых образцов представлена на рисунке 4, 5. Зона повреждения образцов по периметру обрабатывалась с скосом. С учетом результатов полученных при анализе научно-технической литературы [30, 31] и габаритных размеров ремонтируемых образцов угол скоса для монолитных образцов выбран  $22^\circ$  по периметру зоны разрушения (рисунок 6а), а для трехслойных сотовых образцов  $3^\circ$  (рисунок 6б). Формирование скоса в зоне ремонта проводилось на фрезерном станке с ЧПУ.

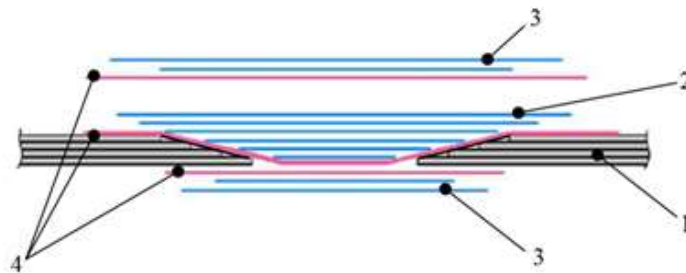


Рис. 4 – Схема проведения ремонта монолитных образцов  
1 – ремонтируемая конструкция; 2 – слои клевого препрега формирующие ремонтную заплату; 3 – слои клевого препрега формирующие ремонтную накладку; 4 – клеевая пленка

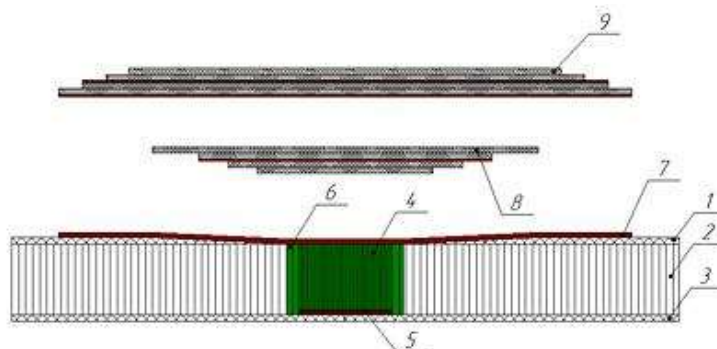


Рис. 5 – Схема проведения ремонта трехслойных сотовых образцов  
1 – ремонтируемая верхняя обшивка; 2 – сотовый наполнитель; 3 – нижняя обшивка; 4 – ремонтная вставка сотового наполнителя; 5 – 2 слоя клевого препрега марки КМКС; 6 – полимерная паста – синтактик; 7 – клеевая пленка; 8 – слои препрега формирующие заплату; 9 – слои клевого препрега формирующие накладку

Толщина ремонтных накладок из ПКМ составляла для монолитных (2 мм), а для трехслойных сотовых образцов (1 мм). Перед проведением ремонта поверхности образцов подлежащих склеиванию с ремонтной вставкой и ремонтными накладками зашкуривались наждачной бумагой до значения шероховатости соответствующей 6 классу шероховатости.

На рисунке 7 представлены отремонтированные монолитные и трехслойные сотовые образцы.

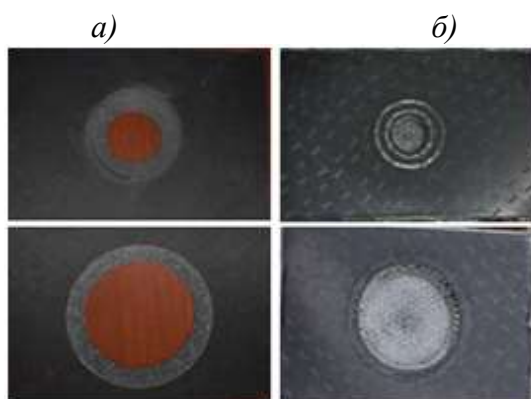


Рис. 6 – Вид образцов с подготовленной зоной ремонта

а – монолитные образцы с подготовленной зоной ремонта (сверху вниз  $E_a=14,5$  Дж и  $E_a=39,0$  Дж); б – Трехслойные сотовые образцы с подготовленной зоной ремонта (сверху вниз  $E_a=7,5$  Дж и  $E_a=15$  Дж)



Рис. 7 – Вид образцов после ремонта

а – монолитные образцы после ремонта (слева направо: вмятина, пробоина); б – трехслойные сотовые образцы после ремонта (слева направо: вмятина, пробоина)

Для проведения климатических испытаний исходные, с ударом и отремонтированные монолитные и трехслойные сотовые образцы были выставлены на натурные климатические испытания в условиях умеренно – теплого климата рисунок 8.



Рис. 8 – Стенд с образцами в условиях умеренно – теплого климата

Для сравнительной оценки состояния монолитных и трехслойных сотовых образцов в работе использовали следующие методы:

- механические испытания на сжатие после удара (ГОСТ 33495-2015);
- механические испытания на сжатие (ГОСТ 25.602-80)
- испытания на сопротивление повреждению при ударе падающим грузом (ГОСТ 33496-2015);
- ультразвуковые исследования монолитных образцов из ПКМ (ТР 1.2.2215-2011);
- ультразвуковые исследования трехслойных сотовых образцов (ПИ 1.2.841-2016);
- измерение характеристик влагонасыщения (СТО 1-595-591-483-2015).

### **Результаты и обсуждение**

На рисунке 9 представлены результаты влияния натуральных климатических испытаний на предел прочности при сжатии и наибольшую нагрузку, предшествующую разрушению образца. Из результатов видно, что предел прочности образца при сжатии экспонированных образцов снижается



на 44%, а наибольшая нагрузка, предшествующая его разрушению снижается на 22% по отношению к исходному состоянию.

На рисунке 10, 11 представлены результаты влияния энергии удара на прочность при сжатии углепластика ВКУ-30К.Р14535. Испытания проводились при повышенной температуре 150 °С.



Рис. 9 – Диаграмма влияния натуральных климатических испытаний на предел прочности при сжатии и наибольшую нагрузку, предшествующую разрушению образца по ГОСТ 25.602-80

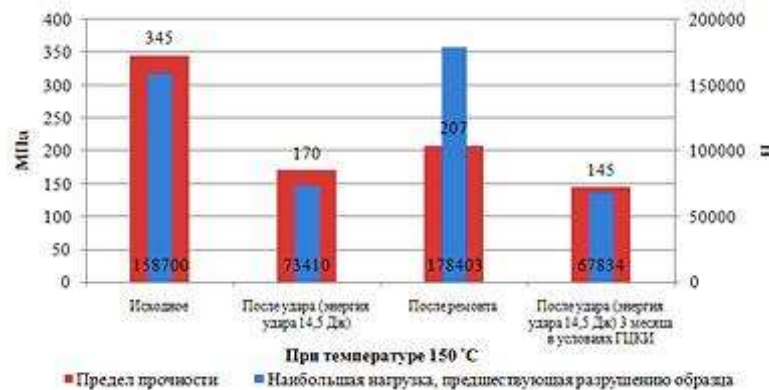


Рис. 10 – Диаграмма предела прочности при сжатии образцов и наибольшей нагрузки, предшествующей их разрушению по ГОСТ 33495-2015

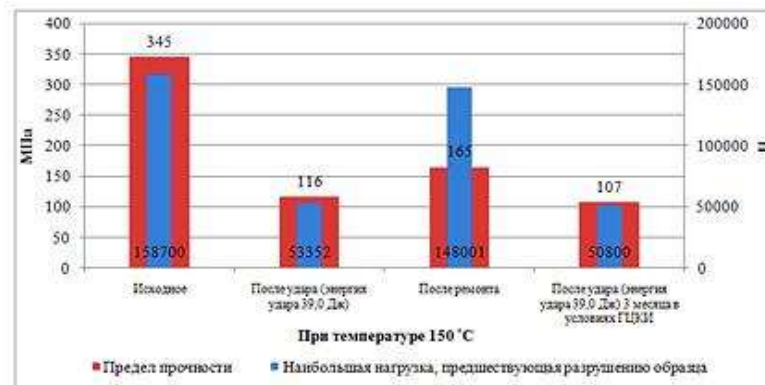


Рис. 11 – Диаграмма предела прочности при сжатии образцов и наибольшей нагрузки, предшествующей их разрушению по ГОСТ 33495-2015

Из диаграмм, представленных на рисунке 10, 11, можно увидеть, что после ударного воздействия с энергией 14,5 Дж предел прочности при сжатии монолитных образцов снизился на 49% от значения в исходном состоянии, а после воздействия с энергией 39,0 Дж — на 65%. Так же следует отметить, что после экспозиции, сроком 3 месяца в условиях умеренно – теплого климата, предел прочности при сжатии монолитных образцов снизился на 60% и 69% от исходного соответственно.

После ремонта прочность при сжатии монолитных образцов составила, соответственно, 207 МПа и 165 МПа. Однако, стоит отметить, что монолитные образцы после ремонта представляют собой неоднородные клеесборные конструкции, поэтому следует оценивать качество проводимого ремонта не по значению предела прочности при сжатии после удара, а по их наибольшей нагрузке, предшествующей разрушению образца. После ремонта процент сохранения наибольшей нагрузки, предшествующей разрушению образца от исходного составила 112% и 93% соответственно.

Для исследования влияния энергии удара на влагонасыщение проведено моделирование влагопереноса в ПКМ с использованием варианта одномерного закона Фика с постоянными граничными условиями, аналогично [22].

На рисунке 12 представлен пример графического представления кинетики сорбции и десорбции влаги в монолитных и трехслойных сотовых образцах после 3 месяцев климатических испытаний в условия умеренно-теплого климата на стадиях предварительной сушки, увлажнения при относительной влажности  $96 \pm 2\%$  и последующей сушки при  $60^\circ\text{C}$ .

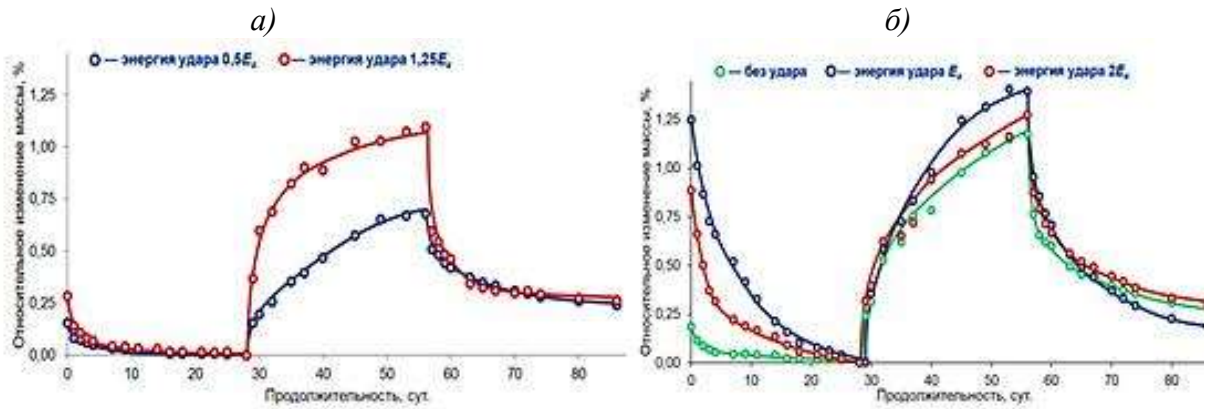


Рис. 12 — Кинетика сорбции и десорбции влаги на стадиях предварительной сушки, увлажнения и последующей сушки.

а – монолитных образцов; б – трехслойных сотовых образцов.

Точки — экспериментальные значения, кривые — фиковская модель, аналогично [22]

Результаты измерений показателей влагопереноса, показанные на рисунке 13, 14, подтверждают общую закономерность, установленную в [11, 12, 19, 21]: с увеличением энергии механического удара возрастает коэффициент диффузии влаги  $D$  в ПКМ. В частности, показатель  $D$  возрастает вдвое в монолитных образцах размерами  $150 \times 100$  мм после ударных повреждений энергией 14.5 Дж. При более высокой энергии удара 39,0 Дж этот показатель возрастает в 5 раз.

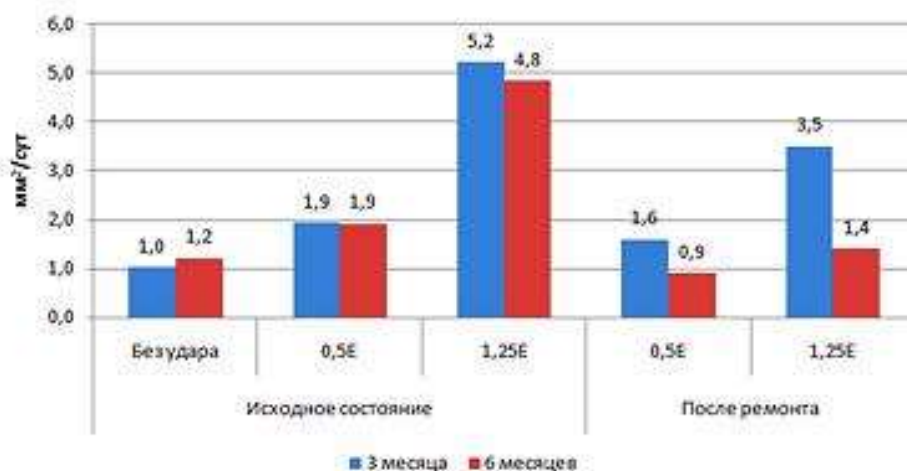


Рис. 13 – Влияние энергии удара на коэффициент диффузии влаги монолитных образцов

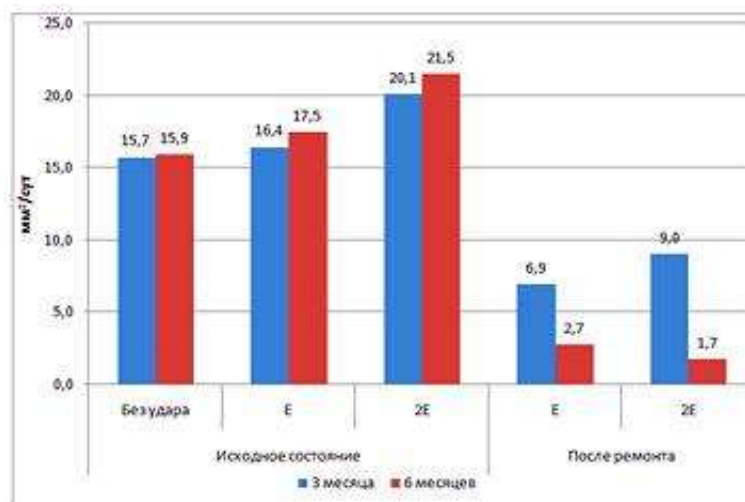


Рис. 14 – Влияние энергии удара на коэффициент диффузии влаги трехслойных сотовых образцов

### Заключение

1. Экспериментально обоснована выбранная технология ремонта монолитных и трехслойных сотовых образцов после калиброванных ударных повреждений.

2. Изучено влияние энергии удара на прочностные показатели и характеристики влагопереноса монолитных образцов в поврежденном состоянии и после ремонта. Коэффициент диффузии влаги монолитных образцов после ремонта снижается на 16% при энергиях удара  $0,5 E_a$  и на 33% при энергиях удара  $1,25 E_a$  по сравнению с исходным состоянием (с ударным повреждением) после 3 месяцев натурной экспозиции и снижается на 52% при энергиях удара  $0,5 E_a$  и на 71% при энергиях удара  $1,25 E_a$  по сравнению с исходным состоянием (с ударным повреждением) после 6 месяцев натурной экспозиции в условиях умеренно-теплого климата.

3. Изучено влияние энергии удара на трехслойные сотовые образцы на характеристики влагопереноса в поврежденном состоянии и после ремонта. Коэффициенты диффузии влаги трехслойных сотовых образцов после ремонта снижаются на 57% при энергиях удара  $E_a$  и 55% при энергиях удара  $2E_a$  по сравнению с исходным состоянием (с ударным повреждением) после 3

месяцев натурной экспозиции и снижаются на 84% при энергиях удара  $E_a$  и 92% при энергиях удара  $2E_a$  по сравнению с исходным состоянием (с ударным повреждением) после 6 месяцев натурной экспозиции в условиях умеренно-теплого климата.

4. Показано, что климатическое воздействие в условиях умеренно-теплого климата продолжительностью 3 месяца оказывает дополнительное влияния на снижение прочностных показателей, в исходном и поврежденном состоянии исследованных образцов. Показано, что климатическое воздействие в условиях умеренно-теплого климата продолжительностью 3, 6 месяцев оказывает дополнительное влияния на увеличение показателей влагопереноса в поврежденном состоянии и уменьшение их после ремонта.

5. Полученные результаты характеристик влагопереноса могут быть использованы для оценки ремонтпригодности изделий из углепластика и ПКМ в целом.

Исследования в данном направлении будут продолжены. Полученные результаты могут быть рекомендованы для восстановления эксплуатационной надежности конструкций из ПКМ для АТ.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-18029.*

#### Литература

1. MIL-HDBK-336-2. Military Handbook for Military Aircraft Nonnuclear Survivability. DEPARTMENT OF DEFENSE WASHINGTON 25, DC. 1983 г.
2. Дункан Стюарт. Руководство по композитам для авиакосмической промышленности.
3. DOT/FAA/AR-TN06/57. Лучшая практика клееных конструкций и ремонтов

4. DOT/FAA/AR-08/54. Guidelines for the Development of a Critical Composite Maintenance and Repair Issues Awareness Course. U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration. 2009.
5. DOT/FAA/AR-00/47. Material Qualification and Equivalency for Polymer Matrix Composite Material Systems. U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration. 2001.
6. DOT/FAA/AR-03/74. Клеевой ремонт композитных трехслойных конструкций самолета.
7. Singh N.K., Rawat P., Singh K.K. Impact response of quasi-isotropic asymmetric carbon fabric/epoxy laminate infused with MWCNTs // Adv. Mater. Sci. Eng. 2016. Vol. 2016. Article ID 7541468, 7 pages.
8. ASTM Standard D7137, «Standard Test Method for Compressive Residual Strength Properties of Damaged Polymer Matrix Composite Plates». 2012.
9. Berketis K., Tzetzis D. The compression-after-impact strength of woven and non-crimp fabric reinforced composites subjected to long-term water immersion ageing // J. Mater. Sci. 2010. Vol. 45, No 20. P. 5611–5623.
10. Park H., Kong C. A study on low velocity impact damage evaluation and repair technique of small aircraft composite structure // Compos. Part A. 2011. Vol. 42, No 9. P. 1179–1188.
11. Старцев В.О., Панин С.В., Старцев О.В. Сорбция и диффузия влаги в полимерных композитных материалах с ударными повреждениями. // Механика композитных материалов. 2015. Т. 51, № 6. С. 1081–1094.
12. Старцев В.О., Махоньков А.Ю., Котова Е.А. Механические свойства и влагостойкость ПКМ с повреждениями // Авиационные материалы и технологии. 2015. № S1. С. 49–55.
13. Старцев В.О. и др. Разрушение при сжатии и влагоперенос в полимерных композиционных материалах с механическими повреждениями // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 7. С. 2–11.

14. Gomez-del Rio T. et al. Damage in CFRPs due to low velocity impact at low temperature // Compos. Part B. 2005. Vol. 36, No 1. P. 41–50.
15. Perez A., Gil L., Oller S. Non-destructive testing evaluation of low velocity impact damage in carbon fiber-reinforced laminated composites // J. Ultrasound. 2011. Vol. 66(2). P. 21–27.
16. Imielinska K., Guillaumat L. The effect of water immersion ageing on low-velocity impact behaviour of woven aramid–glass fibre/epoxy composites // Compos. Sci. Technol. 2004. Vol. 64, No 13–14. P. 2271–2278.
17. Saito H., Kimpara I. Damage evolution behavior of CFRP laminates under post-impact fatigue with water absorption environment // Compos. Sci. Technol. 2009. Vol. 69, No 6. P. 847–855.
18. Aoki Y., Yamada K., Ishikawa T. Effect of hygrothermal condition on compression after impact strength of CFRP laminates // Compos. Sci. Technol. 2008. Vol. 68, No 6. P. 1376–1383.
19. Старцев В.О., Махоньков А.Ю., Панин С.В., Старцев О.В. Разрушение при сжатии и влагоперенос в полимерных композиционных материалах с механическими повреждениями // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 7. С. 2–11.
20. Панин С.В., Старцев В.О., Курс М.Г., Варченко Е.А. Развитие методов климатических испытаний материалов для машиностроения и строительства в ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 50–61.
21. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате. Дис. ... д-ра. техн. наук. Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, 2018. 308 с.
22. Старцев В.О., Ильичев А.В. Влияние энергии механического удара на сорбцию и диффузию влаги в полимерных композиционных материалах

при варьировании размеров образцов // Механика композитных материалов. 2018. Т. 54, № 2. С. 219–232.

23. Постнов В.И., Стрельников С.В. Опыт восстановления эксплуатационной надежности авиационных конструкций из ПКМ // Ремонт, восстановление, модернизация. 2014. № 4. С. 12–19.

24. Виленц В.С., Андреев С.В., Дементьева Л.А.. Ремонт сотовых клееных конструкций из композиционных материалов. Авиационные материалы и технологии. Ремонтные технологии в авиастроении. 2012 г. 65-70 с.

25. Румянцев А.Ф., Гуняев Г.М., Уральский М.П. Технологические дефекты в ПКМ и степень их опасности для работоспособности конструкций из углепластиков. Авиационные материалы и технологии. Ремонтные технологии в авиастроении. 2012 г. 41-53 с.

26. Куликов В.В., Петрова А.П. Анализ типов дефектов в клеевых соединениях АТ и их ремонт. Труды ВИАМ 2010 г.

27. Мурашов В.В., Румянцев А.Ф. Дефекты монолитных деталей и многослойных конструкций из ПКМ и методы их выявления. Часть 1 Дефекты монолитных деталей и многослойных конструкций из ПКМ. Труды ВИАМ 2006 г.

28. 1.4001.0000.000.000 РЭ6. Руководство по технической эксплуатации самолета АН-124-100

29. Руководство по технической эксплуатации самолета Ил-96.

30. ТР 1.4.1831-88. Ремонт сотовых клееных конструкций из полимерных композиционных материалов

31. Фролов Л.М. Войсковой ремонт авиационной техники. Учебное пособие для инженерно-технического состава ВВС: Москва военное издательство 1991 г. 479 с.



УДК 620.179.13

## **Метод неразрушающего контроля тканых электронагревателей**

Ахметханов Р.С.<sup>1</sup>, д.т.н.; Модестов М.Б.<sup>1</sup>; Шульженко А.А.<sup>1</sup>, к.т.н.

mibsts@mail.ru, ecometer@mail.ru, aa\_shulzhenko.01@mail.ru,

<sup>1</sup>*ФГБУН Институт машиноведения им. А.А.Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН)*

### ***Аннотация:***

*Использование тепловых методов неразрушающего контроля в сочетании с фрактальными методами анализа для оценки работоспособности тканых электронагревателей.*

### ***Ключевые слова:***

*тканые электронагреватели, углеродные нити, тепловыделяющие элементы, методы неразрушающего контроля, тепловые поля, фракталы.*

Последнее время все чаще и чаще используются тканые электронагреватели (далее нагреватели) для обогрева различных технических устройств и биологических объектов. Основной причиной такого распространения является низкий уровень непроизводительных затрат, так как обогрев производится контактным методом, то есть осуществляется тепловое воздействие непосредственно на обогреваемый объект. Кроме того, при обогреве используются низкие уровни рабочих напряжений, обеспечивается высокая надежность, безопасность и т.д.

Тем не менее, вопрос проверки работоспособности нагревателей актуален и в этом случае. Больше того, очень важно знать степень работоспособности нагревателя не только в окончательном виде, а и в процессе его изготовления.

Обычно начинается контроль с изучения рабочего состояния отдельных элементов нагревателя с момента подготовки к производству.

Производится как визуальный отбор этих элементов, так и выборочного измерения их параметров. В рассматриваемом случае речь идет об углеродных (графитовых), а также мишурных электропроводящих нитях. Углеродные нити визуально рассматриваются на предмет их распушения, а также производится измерение их электрических параметров.

У мишурных нитей также измеряются электрические параметры.

Измерение электрических параметров нитей осуществляется в процессе производства, после каждой технологической операции: перемотки, сновки, ткачества, кройки, подрубки, электромонтажа, сборки изделия.

Особенно важна операция электрического монтажа. После которой производится измерение не только электрических параметров, а и теплового поля, создаваемого нагревателем.

Рассмотрим, как связано тепловое поле нагревателя и его структура. Количественно это можно представить через хорошо известное выражение

для распределения температуры вдоль цилиндрического (проволочного) нагревателя, полученное из уравнения Фурье [ 1 ]

$$T_{y1} = T_{cp} + \frac{U^2}{2\alpha_{\Sigma}\pi r_n l_n \rho_n} + \frac{U^2}{\lambda \rho_n l_n^2} \left( \frac{y'}{2} - \frac{y'^2}{2} \right) \quad (1),$$

где  $T_{y1}$  – текущее значение температуры по длине нити, расположенной вдоль оси Y;  $T_{cp}$  – температура окружающей среды;  $y$  – текущее относительное значение по длине нити;  $\alpha_{\Sigma}$  – коэффициент теплоотдачи с поверхности углеродной нити в воздушную среду;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности углеродной нити;  $l_n$  – длина одного тепловыделяющего элемента из углеродной нити;  $\rho$  – погонное сопротивление тепловыделяющего элемента из углеродной нити;  $U$  – электрическое напряжение, приложенное к концам углеродной нити.

Согласно выражению (1), тепловое поле тепловыделяющего элемента на основе углеродной нити находится во взаимосвязи с геометрическими параметрами. На рис. 1 показана фотография углеродной нити.



Рис. 1 – Углеродная нить

Как хорошо видно на фотографии, углеродная нить представляет собой множество филаментов – элементарных нитей. Согласно паспортным данным в сечении рассматриваемой углеродной нити находится ~ 6000 филаментов, распределенных случайным образом по закону близкому к

распределению Гаусса. Больше того, углеродная нить и по длине также состоит из множества филаментов, длина которых меньше длины нити. Вероятностное распределение по длине нити, при ее длине многократно превышающей длину среднестатистического филамента, носит характер равномерного распределения.

Таким образом, углеродная нить представляет собой множество аффинных элементов – филаментов. Согласно определению, такое множество характерно для структур, для описания которых можно использовать методы фрактальной геометрии [2].

Как уже убедились ранее (1), тепловое поле тепловыделяющего элемента имеет жесткую взаимосвязь с геометрическими параметрами углеродной нити. Поэтому, исследуя тепловое поле с использованием методов фрактальной геометрии, можно получить информацию о структуре тепловыделяющего элемента, его исправности или неисправности.

Так как в качестве тепловыделяющих элементов в нагревателях используются углеродные (графитовые) нити, то после прохождения всех технологических операций очень важно знать, как в процессе производства изменяются их физические свойства.

Для исследования тепловыделяющих элементов на основе углеродных нитей были проведены эксперименты, при которых к нагревателю подводились различные уровни электрических напряжений (6В и 12В). В результате были получены одномерные тепловые поля, показанные на рис. 2а и 2б соответственно. Измерения тепловых полей производилось тепловизором.

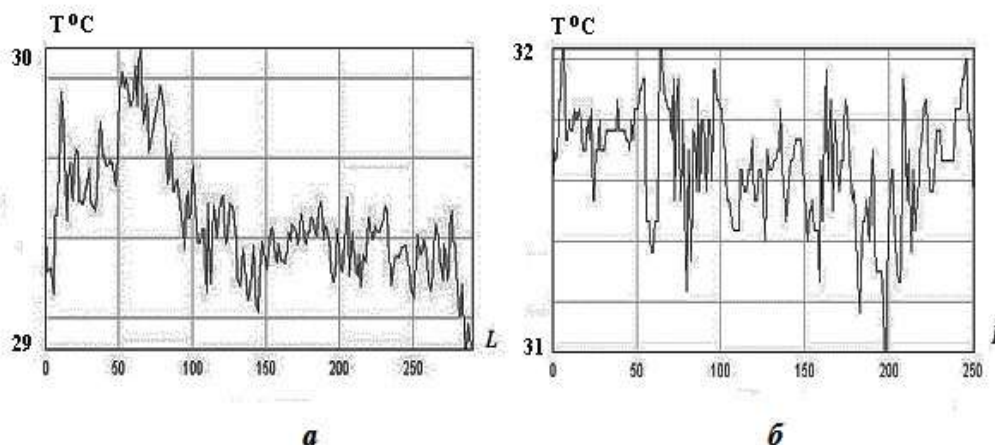


Рис. 2 – Распределение температуры вдоль углеродной нити при напряжении 6В (а) и 12В (б)

Приведенные на рис. 2 распределения температур обладают амплитудами колебаний в пределах одного градуса, что составляет примерно 20% от уровня нагрева нити. Следует отметить, что характер распределения температурных колебаний вдоль углеродной нити при различных уровнях напряжения питания существенно отличаются. Используя теорию фракталов, можно оценить неоднородности теплового поля [3].

Для количественного описания фракталов использовались такие понятия как размерности Хаусдорфа или показатели скейлинга, описывающие сохранность геометрии или статистических характеристик при изменении масштаба. Фрактальные свойства объектов обычно представляются в виде моно-фракталов и мульти-фракталов.

Моно-фрактальные представления описываются с помощью одного показателя скейлинга.

В природе часто возникает потребность в более полном описании сложных структур и для этого используют более сложные представления о реальных объектах. В этом случае пользуются сложными фракталами – мульти-фракталами. Сложные структуры описываются уже не одним, а несколькими показателями скейлинга, и размерность Хаусдорфа является одной из них.

Фактически мульти-фрактальный подход означает, что изучаемый объект каким либо образом можно разделить на части, для каждой из которых наблюдаются свои собственные свойства самоподобия.

Для сечения углеродной нити (рис.1), которое можно представить в виде моно-фрактальной структуры, была вычислена размерность Хаусдорфа – Безиковича -  $D_0$ , характеризующая однородный фрактал

Значение  $D_0$  было определено по формуле

$$D_0 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln \varepsilon}.$$

где  $\varepsilon$  – мерная величина покрытия объекта,  $N$  – количество элементов покрытия.

Было получено значение размерности Хаусдорфа -  $D_0 = 1,802$ .

Использование программы *Image*, позволяющей производить исследования методами фрактальной геометрии на основании имеющихся тепловых полей, подтверждено, что имеем моно-фрактальную структуру и получено близкое значение  $D_0 = 1,86$ .

Далее была рассмотрено влияние сложной структуры тепловыделяющего элемента на основе углеродной нити и ее боковой поверхности на тепловое поле.

Для этого, с помощью той же программы были получены мульти-фрактальные спектры тепловых полей (рис.3) при различных значениях электрических напряжений, и определены размерности Хаусдорфа. Они соответственно равны:

6 В -  $D_0 = 1,4944$ ;

12 В -  $D_0 = 1,3801$ ,-

А также величина  $\Delta D$  ( $\Delta D = D_1 - D_q$ ), с помощью которой оценивается однородность теплового поля, чем больше эта величина, тем тепловое поле более однородно.

$D_1$  - информационная размерность, характеризующая скорость роста количества информации соответствует  $D_q$  при  $q=1$ ;  $D_{+q}$  и  $D_{-q}$  - экстремальные значения фрактальной размерности, отвечающие степени разреженности мульти-фрактального множества. Параметр  $q$  – величина, способствующая повышению вклада ячеек с относительно большими значениями исследуемой меры  $\mu$  при положительных значениях  $q$ , и с относительно низкими значениями меры  $\mu$  при отрицательных значениях  $q$ .

Полученные результаты экспериментов показали, работоспособность тепловыделяющих элементов, а также некоторые особенности поведения углеродной нити при различных уровнях подаваемых рабочих напряжений. Например, увеличение напряжения на тканом нагревателе приводит к повышению неоднородности теплового поля, так как среднее квадратическое отклонение увеличивается с ростом напряжения почти в два раза (с 12,034 до 21,563).

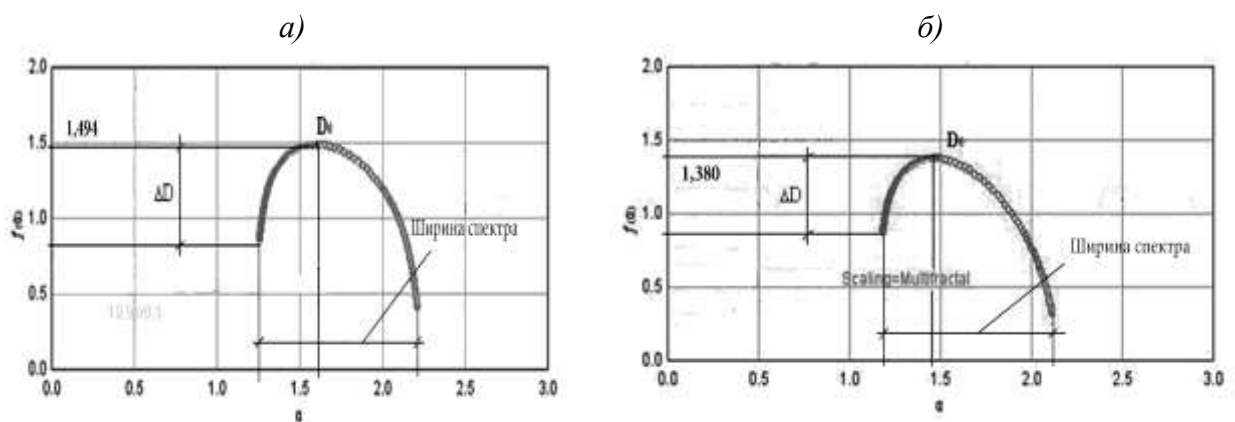


Рис. 3 – Мульти-фрактальная оценка теплового поля:  
а) напряжение 6 В, напряжение 12 В

В ходе технологической обработки углеродных нитей при создании нагревателей возможно возникновение дефекта типа обрыва нити, который устраняется связыванием оборванных концов нити. Рассмотрим, как это влияет на тепловое поле нагревателя и на его фрактальные характеристики.

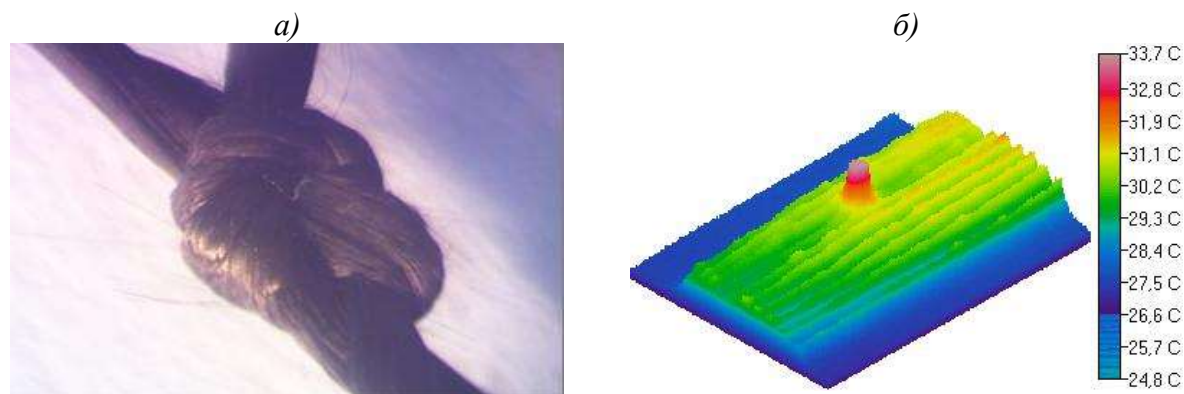


Рис. 4 – Внешний вид углеродной нити в области узла (а) и распределение температуры на поверхности тканого нагревателя с углеродными нитями в качестве тепловыделяющих элементов, на одной из которых завязан технологический узел (б)

Используя программу *Image*, был исследован участок нагревателя с узлом на углеродной нити (рис.4б). Полученные гистограммы распределения плотности температур и мультифрактальный спектр показали, что наличие узла приводит к увеличению амплитудных значений колебаний температуры и значительному изменению мультифрактального спектра:

- увеличению среднеквадратического отклонения до величины 26,785;
- увеличению фрактальной размерности до  $D_0=1.613$ ;
- уменьшению мультифрактального параметра скрытой периодичности (упорядоченности) структуры  $\Delta D = D_1 - D_q$  что соответствует большей неупорядоченности структуры теплового поля.

Проводились исследования теплового поля, создаваемого в процессе работы нагревателя в области контактных соединений – мест переплетений углеродных и мишурных (низкоомных) нитей. Результаты данных исследований показаны на рис. 5.



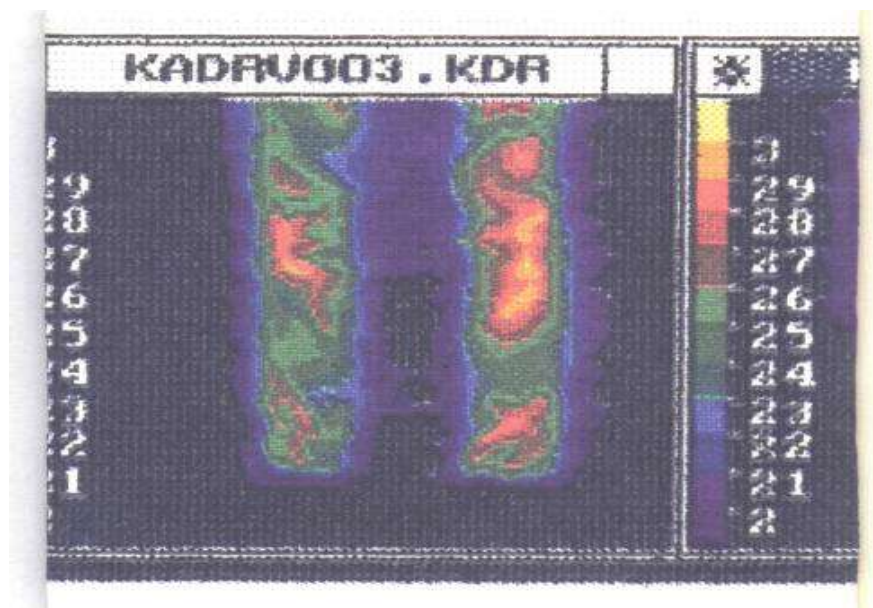


Рис. 5 – Распределение температурного поля по поверхности нагревательного элемента, полученного с помощью тепловизора

На снимке (рис.5), сделанном тепловизором, в областях контактных соединений, они находятся в верхних и нижних частях полос с тепловыделяющими элементами из углеродных нитей, но их не видно, так как дополнительный нагрев отсутствует, что говорит о высоком качестве контактного соединения.

### **Выводы**

С помощью характеристик, полученных тепловым методом исследования, была определена работоспособность исследуемых образцов тканых электронагревателей.

Кроме того, результаты исследований выявили особенности тепловыделяющих элементов на основе углеродных нитей.

Полученные фрактальные характеристики теплового поля углеродной нити показали, что ее тепловое поле имеет мульти-фрактальный характер.

Фрактальный анализ теплового поля позволил выявить его неоднородность по параметрам мульти-фрактального спектра (неоднородность масштабных свойств поля), который связан с характером распределения электрического сопротивления по длине углеродной нити

(неоднородная структура), сложной суммарной боковой площади поверхности углеродной нити, образуемой филаментами.

Примененные методы неразрушающего контроля, базирующиеся на использовании тепловизоров, в сочетании с фрактальными методами анализа неоднородностей тепловых полей (масштабных свойств в распределении температуры в тепловом поле), позволяют обнаружить не только технологические отклонения (дефекты), связанные с процессом производства, но и оценить изменения и повреждения, появляющиеся в ходе эксплуатации, а также, при таком детальном анализе, выявить причины их вызывающие.

С целью устранения причин, вызывающих дефекты структур элементов нагревателей, проводилось усовершенствование технологических процессов изготовления, а также разрабатывались специальные меры, обеспечивающие улучшение условий эксплуатации нагревателей для увеличения их срока службы. Например, в ряде случаев использовались более жесткие углеродные нити или применялись специальные конструктивные способы раскладки нитей и т.д.

#### Литература

1. Шульженко А.А., Андрианов Н.А., Модестов М.Б. Особенности работы тепловыделяющего элемента на основе углеродной нити. М., Проблемы машиностроения и надежности машин, 2014, № 2, С. 97–103.
2. Ахметханов Р.С., Дубинин Е.Ф., Шульженко А.А., Модестов М.Б. Диагностика тканых электронагревателей на основе углеродных нитей. Сборник трудов международной конференции «Живучесть и конструкционное машиноведение. ЖИВКОМ - 2016». ИМАШ РАН.- 2016., С. 200–203.
3. Ахметханов Р.С. Применение теории фракталов в исследовании динамических свойств механических систем//Проблемы машиностроения и автоматизации. 2003, №3. С. 47–53.

УДК 666.77

## **Исследование воздействия концентрированного солнечного излучения на волокнистые керамические композиционные материалы**

Максимов В.Г.<sup>1</sup>; Колышев С.Г.<sup>1</sup>; Луговой А.А.<sup>1</sup>, Бучилин Н.В.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Басаргин О.В.<sup>1</sup>; Бабашов В.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.

isk11@yandex.ru, bvg1963@yandex.ru

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Настоящая работа посвящена изучению поведения керамических материалов ВМК-5 и ВМК-6 при воздействии на них концентрированного солнечного излучения с температурами до 1900°C. Показано, что материалы сохраняют свою исходную структуру до температуры 1600°C.*

### ***Ключевые слова:***

*оксидная керамика, солнечная печь, оксид алюминия, муллит.*

## **Введение**

С развитием производств, требующих высоких температур изготовления материалов (металлургия, стеклоделие, производство керамики и цемента) возрастают требования к качеству огнеупорных материалов, применяемых в высокотемпературных печах. Вместе с тем развитие современной техники требует создания материалов, надежно работающих в сложной комбинации силовых и температурных полей, при воздействии агрессивных сред, излучений, глубокого вакуума и высоких давлений. Одной из самых распространенных причин выхода из строя тепловых агрегатов является износ огнеупоров, т.е. теплоизоляционных и теплозащитных материалов [1–4]. Тенденции развития современного материаловедения показывают, что увеличение срока службы теплоизоляционных материалов достигается, если по структуре они представляют собой композиты, имеющие в своем составе армирующие компоненты, которые препятствуют разрушению материала в процессе воздействия теплового поля и механических нагрузок [5–7].

В настоящее время ведутся исследования в области создания высокотемпературных материалов с применением волокон на основе тугоплавких оксидов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др. С использованием данных оксидов в виде волокон и дисперсных частиц в нашей стране уже создано значительное количество композиционных конструкционных и функциональных материалов. В частности, во ФГУП «ВИАМ» разработаны волокнистые теплоизоляционные композиционные материалы марок ВМК-5 и ВМК-6 на основе муллито-корундового и кварцевого волокна. Аналогичные исследования достаточно широко ведутся за рубежом. Отмечено существенное увеличение стойкости материалов и изделий к воздействию высоких температур (более 1500 К) и агрессивных окислительных и восстановительных сред [8–11].

Также в связи с непрерывно возрастающими требованиями к рабочим характеристикам огнеупорных материалов все актуальнее становятся вопросы их лабораторных испытаний в условиях максимально близких к натурным. В большинстве случаев стойкость разрабатываемых материалов к воздействию высоких тепловых потоков проводят либо в стационарных тепловых агрегатах и испытательных стендах на их базе, либо в исследовательских установках, использующих высокоэнтальпийные потоки плазмы [12–13]. Достоинствами первого метода испытаний являются относительная дешевизна эксперимента и практически полная достоверная имитация поведения огнеупорного материала в садке печи. Достоинством второго метода является практически достоверная имитация поведения материалов при воздействии на них высокоскоростных высокоэнергетических потоков газов. Однако недостатком двух описанных методов испытаний является то, что процесс передачи тепла исследуемому образцу происходит либо газовой среде, обогащенной продуктами сгорания, либо в плазме, передающей энергию за счет конвективных потоков тепла. В результате на исследуемый образец помимо воздействия тепловых потоков оказывает влияние второй фактор – реакционная способность среды, участвующей в передаче тепла.

Устранение влияния взаимодействия газовой среды с исследуемым образцом можно осуществить при помощи солнечных печей, нагревание исследуемых материалов в которых происходит за счет сфокусированных на образец лучей солнечного света в вакууме либо чистой воздушной среде. Для изучения воздействия температурных полей на различные материалы в мире в настоящее время имеются две уникальные установки: Оптико-зеркальный комплекс с Большой солнечной печью (БСП) в области Фон-Роме-Одейо (Франция); Оптико-зеркальный комплекс с Большой солнечной печью в поселке Паркенте (Республика Узбекистан). Установки позволяют проводить испытания в условиях воздействия на материалы сильно неравновесного температурного и светового поля [14].

Настоящая работа посвящена изучению поведения керамических волокнистых материалов ВМК-5 и ВМК-6 на воздействие концентрированным солнечным излучением в условиях сильно неоднородного теплового и светового поля на оптико-зеркальном комплексе с Большой солнечной печью (БСП) в поселке Паркенте (Республика Узбекистан).

### **Материалы и методы**

Эксперименты проводили на двух материалах близкого состава, но имеющих разные значения плотности: материал ВМК-5 с плотностью  $500 \text{ кг/м}^3$  и материал ВМК-6 с плотностью  $1000 \text{ кг/м}^3$  [15].

Материалы подвергали воздействию теплового поля на оптико-зеркальном комплексе с Большой солнечной печью в поселке Паркенте. Основными узлами комплекса являются: солнечная печь, расположенная в технологической башне, концентратор – параболическое зеркало с фокусным расстоянием 18 м, направляющий поток солнечного излучения в печь (рис. 1, а) и гелиостатное поле – система плоских следящих за Солнцем зеркал, направляющих солнечный поток в концентратор (рис. 1, б). Солнечное излучение фокусируется в фокальном пятне печи. Образцы материалов испытывали в водоохлаждаемом дюралевоом держателе при достижении в печи тепловой мощности 1 МВт. Продолжительность выдержки в заданном диапазоне температур – 30 минут. Размеры испытываемых образцов составляли  $150 \times 150 \times 30 \text{ мм}$ .

а)



б)



Рис. 1 – Большая солнечная печь. (а) – Концентратор с технологической башней;  
(б) – Гелиостатное поле

Измерение температуры на облученной поверхности образцов осуществляли тепловизором Flir и ИК-пирометром Heitronics на длине волны 7,5–8 мкм. Это длины волн, которые отсутствуют в солнечном спектре. Для определения температур на обратной стороне образца был использован шестиканальный электронный блок для измерения температур от хромель-алюмелевых термопар с подачей сигнала на компьютер, разработанный непосредственно для данных экспериментов.

Фазовый состав материалов определяли на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3М». Съемку образцов проводили на Си-излучении в интервале углов  $2\theta = 20\text{--}70^\circ$  по точкам с шагом  $0,05^\circ$  и экспозицией в каждой точке 2 с. Для идентификации фаз полученные дифрактограммы сопоставляли с данными таблиц PDF2. Электронную микроскопию проводили на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-405A при ускоряющем напряжении 25 кВ в режиме регистрации изображения во вторичных электронах.

### Результаты экспериментов

Материалы ВМК-5 и ВМК-6 имеют идентичный состав, их основой являются дискретные волокна на основе оксида алюминия, а также кремнеземные волокна. По данным рентгенофазового анализа (РФА) основной фазой исходных образцов материалов является муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), второй фазой, представленной в небольшом количестве, является оксид алюминия:  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 2). Также на рентгенограммах присутствует слабое аморфное гало, обусловленное наличием в составе материалов аморфных волокон на основе оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ).

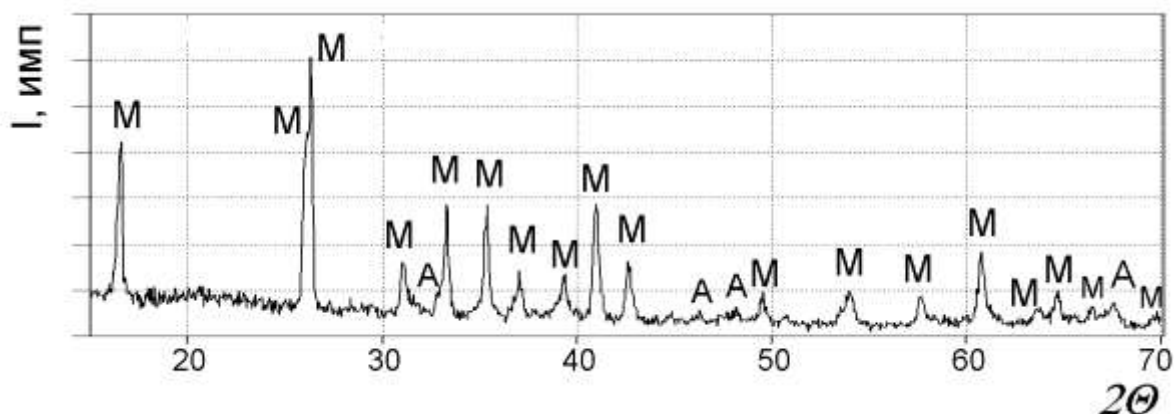


Рис. 2 – Дифрактограмма исходного материала ВМК-5. Условные обозначения:

М – муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ); А –  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$

По данным сканирующей электронной микроскопии материалы имеют волокнистую структуру, в которой присутствуют неволокнистые включения (рис. 3). В образцах присутствуют два типа волокон: волокна на основе оксида алюминия со средним диаметром порядка 0,5-2 мкм и кремнеземные волокна – с диаметром порядка 5-15 мкм. Как следствие, материалы обладают развитой пористостью, обусловленной наличием пустот между волокнами.

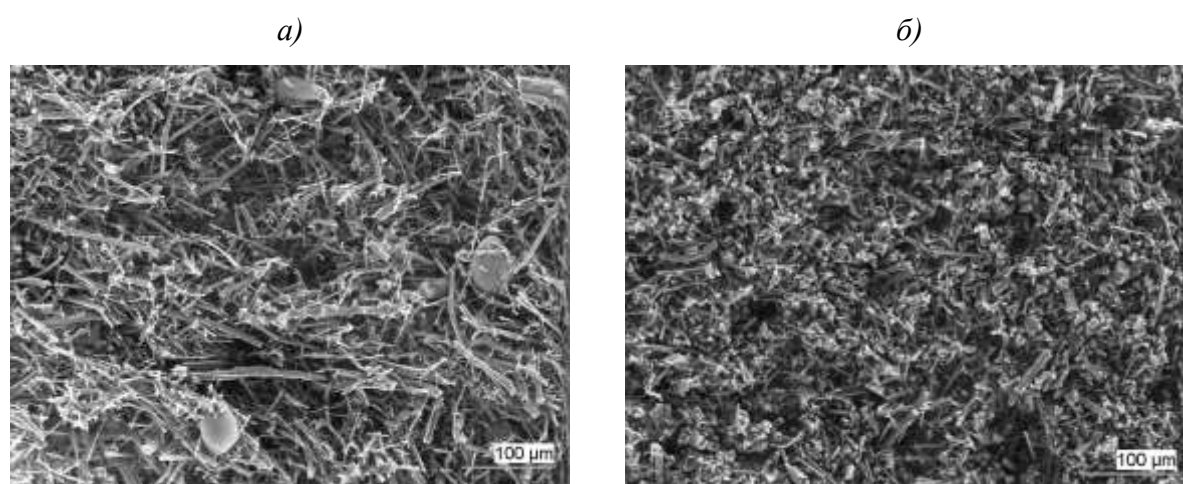


Рис. 3 – СЭМ-фотографии микроструктуры материалов. (а) – материал ВМК-5; (б) – материал ВМК-6

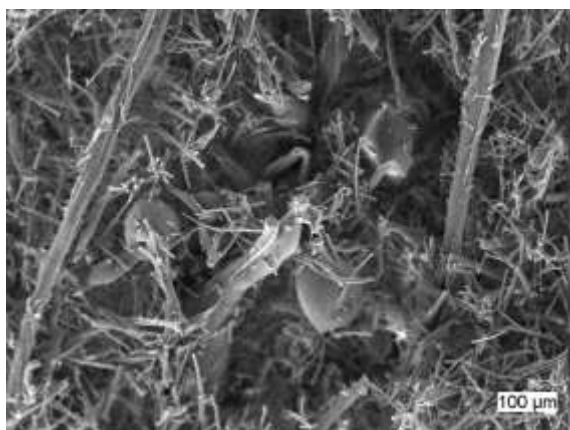
Материалы выдержали испытания термообработкой в интервале температур 1400–1600°C. После испытаний в данном температурном



интервале наблюдались незначительные изменения внешнего вида материалов. Так, грани образцов, на которые оказывалось воздействие излучения («горячие» стороны), выглядят более шероховатыми и пористыми по сравнению с противоположными гранями, которые находились в охлаждаемом держателе («холодные» стороны). Фазовый состав материалов остался практически прежним: все также в образцах присутствуют две кристаллические фазы – муллит и  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Однако на «горячей» стороне образцов с помощью РФА выявлено присутствие следов фазы – корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследовалась морфология поверхности «горячей» стороны, «холодной», а также поверхности излома вблизи «горячей» и «холодной» сторон образцов. Исследования показали, что структура материалов до и после термообработки принципиально не различается (рис. 4). Материалы состоят из спекшихся друг с другом волокон, а также неволокнистых включений, присутствующих в структуре в силу технологических особенностей получения материалов. Исследования также показали, что не наблюдается заметных различий на «горячей» и «холодной» стороне в морфологии поверхности самих волокон, входящих в состав материалов.

а)



б)

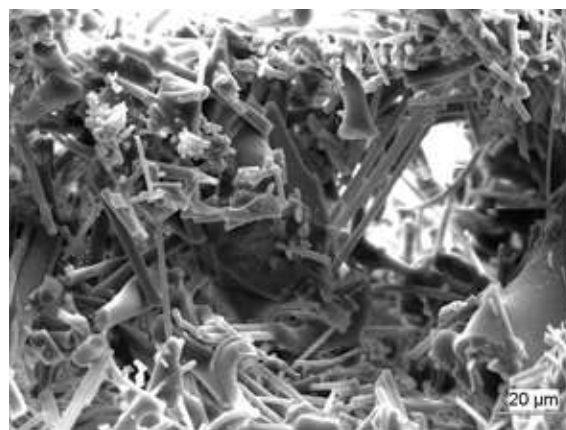


Рис. 4 – СЭМ-фотографии микроструктуры «горячей» стороны материалов после испытаний в интервале температур 1400–1600°C. (а) – материал ВМК-5; (б) – материал ВМК-6

В процессе испытаний в температурном интервале 1700-1900°C наблюдалось расплавление образцов. При этом процесс деструкции и плавления начинался на разных образцах после их экспозиции в печи от 3 до 8 мин. Через 30–35 мин. экспозиции оплавлялось от 30 до 50 % объема образцов. После испытаний материалы не обладали развитой поровой структурой, и уровень их пористости не превышал 30 %. При этом «горячая» сторона стала полностью спекшейся и прозрачной, по внешнему виду похожей на прозрачный фарфор. По данным РФА в таких материалах присутствует только фаза муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) (рис. 5). При этом не наблюдается наличия оксида алюминия ни в виде  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ни в виде  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Также на дифрактограммах материалов, прошедших высокотемпературную обработку, не наблюдается наличия аморфного гало, как на исходных материалах.

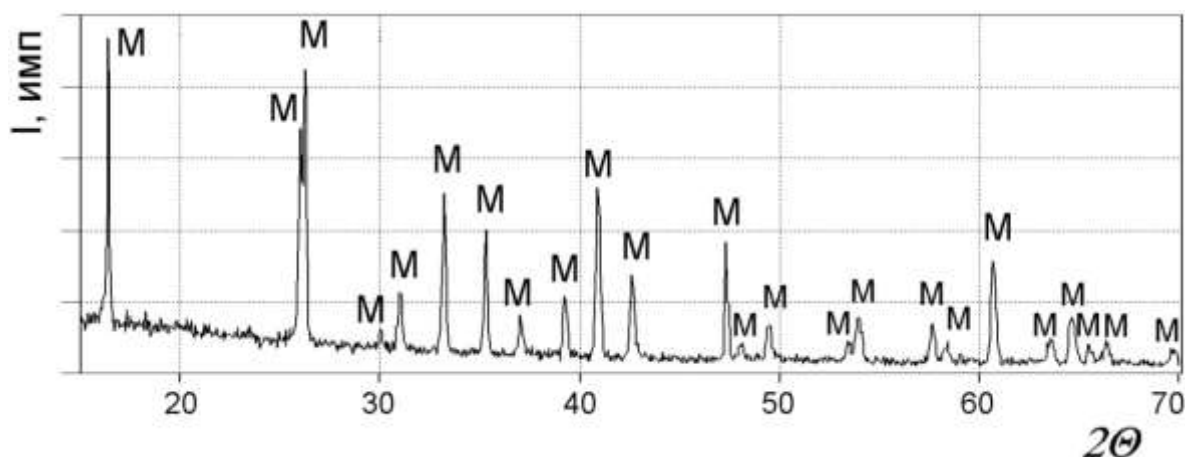


Рис. 5 – Дифрактограмма «горячей» стороны материала ВМК-5 после испытаний в интервале температур 1700–1900°C. Условные обозначения: М – муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )

Исследования на сканирующем электронном микроскопе образцов, прошедших испытания в интервале температур 1700-1900°C, показали, что на «холодной» стороне еще видна волокнистая структура, однако волокна на изломах имеют квадратное сечение, что свидетельствует о начавшемся процессе их рекристаллизации (рис. 6, а). На «горячей» стороне произошла рекристаллизация волокон с образованием неволокнистых частиц, состоящих

из кубических кристаллов с размерами порядка 10–50 мкм, которые спеклись в плотный керамический материал. В структуре образцов встречаются сферолиты с размерами порядка 1–2 мм, образованные игольчатыми кристаллами (рис. 6, б).

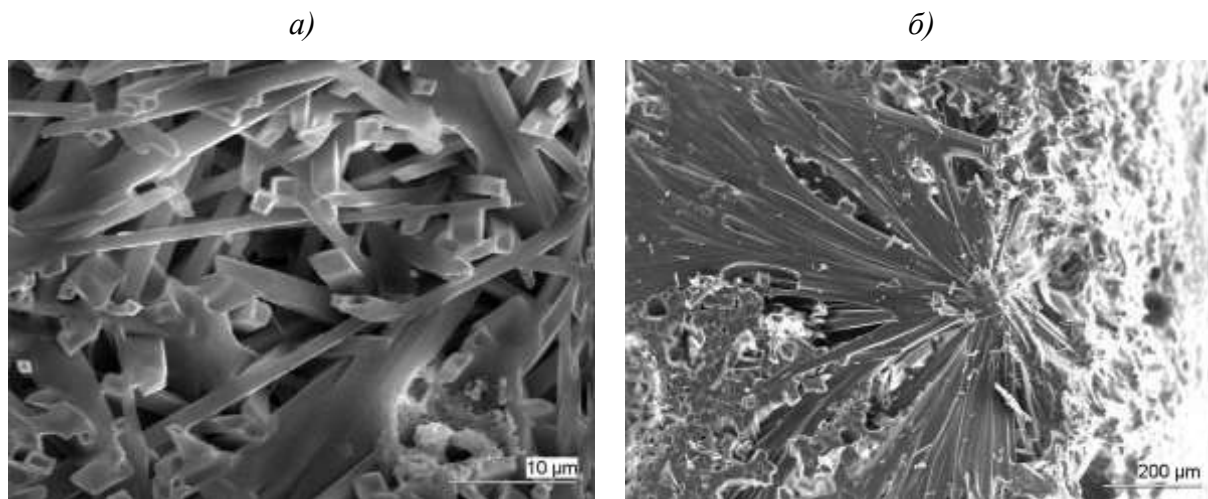


Рис. 6 – СЭМ-фотографии микроструктуры «холодной» (а) и «горячей» (б) стороны материала ВМК-5 после испытаний в интервале температур 1700–1900°С

### Обсуждение результатов

Задачей работы являлось изучение поведения высокопористых волокнистых керамических материалов на воздействие концентрированным солнечным излучением в условиях сильно неоднородного теплового и светового поля на оптико-зеркальном комплексе с Большой солнечной печью. Состав материалов: спеченные волокна на основе муллита с небольшим содержанием  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , высококремнеземные волокна, а также присутствующие неволокнистые включения идентичного состава.

После выдержки в печи в температурном интервале 1400–1600°С в течение 30 минут материалы сохранили целостность, их поровая и волокнистая структура не изменились. На стороне, подвергнутой воздействию концентрированного солнечного излучения («горячей» стороне), произошло локальное уплотнение материала, связанное с начавшимися процессами спекания неорганических оксидных волокон. Также на «горячей» стороне произошло выделение фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , связанное с

переходом кристаллов метастабильной фазы  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в стабильную модификацию  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности пиков на дифрактограммах, соответствующих фазе  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Для данного полиморфного перехода необходима большая энергия активации, и, как показали проведенные исследования, температуры в  $1600^\circ\text{C}$  достаточно для начала образования частиц корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и частичного перехода  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ -модификацию.

В процессе термообработки в температурном интервале  $1700\text{--}1900^\circ\text{C}$  происходит расплавление материалов. После выдержки в данном температурном интервале в течение 30 минут и дальнейшего остывания «холодная» сторона представляла собой спек с пористостью 30 об.%, а «горячая» сторона – беспористую кристаллическую структуру. Таким образом, на «холодной» стороне материалов в объеме волокон происходит процесс рекристаллизации – т.е. в волокнах начинают расти кристаллы муллита. При этом сохраняется морфология волокнистого материала, однако в результате рекристаллизации и роста кристаллов волокна в сечении имеют не округлую, а квадратную форму. Параллельно с рекристаллизацией происходит спекание кристаллов муллита, в результате которой происходит залечивание пор.

«Горячая» сторона материалов, подвергнутая воздействию температур до  $1900^\circ\text{C}$ , полностью расплавляется. Расплав, как следует из химической природы материалов, представляет собой смесь оксида алюминия и оксида кремния. Основой исходных материалов являются муллитовые волокна, которые содержат небольшой избыток оксида алюминия в виде  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также кремнеземные волокна, состоящие из аморфного оксида кремния. При образовании однородного расплава и дальнейшего его остывания по данным РФА материал представляет собой только муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) без следов фаз оксида алюминия и без гало, характерного для аморфного оксида кремния. Таким образом, свободные оксиды алюминия и кремния,

присутствующие в исходном материале, после расплавления реагируют друг с другом с образованием муллита, который в оплавленном материале присутствует в виде кристаллов размерами до 100 мкм, которые часто объединены в сферолиты диаметром до 2-5 мм (рис. 6).

### **Заключение**

Исследовано поведение высокотемпературных теплоизоляционных материалов ВМК-5 и ВМК-6 в Большой солнечной печи в условиях одностороннего нагрева солнечным излучением, исходящим от концентратора печи. Результаты исследований показали, что при температурах до 1600°C и продолжительности воздействия теплового потока – 30 минут материалы сохраняют первоначальную волокнистую структуру. Химический состав, представленный муллитом с добавками  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и аморфного  $\text{SiO}_2$  также сохраняется, однако часть  $\delta$ -модификации оксида алюминия переходит в  $\alpha$ -модификацию (корунд). После воздействия температур порядка 1700–1900°C происходит расплавление материалов с образованием жидкого расплава, который после остывания образует кристаллы муллита с размерами до 100 мкм. Таким образом, установлено, что в условиях отсутствия химического взаимодействия материалов ВМК-5 и ВМК-6 с газовой средой материалы сохраняют работоспособность до температур порядка 1600°C.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №18-58-41008.*

### Литература

1. Каблов Е.Н. На перекрестке науки, образования и промышленности // Эксперт. 2015. № 15 (941). С. 49–53.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий

их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологию* 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI:10/18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

3. Гращенко Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологию* 2017. № S. С. 264–271. DOI:10/18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.

4. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2013. № 2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 29.04.2019).

5. Бабашов В.Г. Ивахненко Ю.А. Юдин А.В. Зимичев А.М. Керамический материал для деталей установок по непрерывной разливке цветных сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2014., № 12. Ст. 05. [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2014-0-12-5-5](http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2014-0-12-5-5). URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 29.04.2019).

6. Балинова Ю.А., Щеглова Т.М., Люлюкина Г.Ю., Тимошин А.С. Поведение волокон и порошков  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  при термоударе // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2014. № 1-2. С. 12–15.

7. Варрик Н.М. Термостойкие волокна и теплозвукоизоляционные огнезащитные материалы // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2014. № 6 Ст. 07. [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2014-0-6-7-7](http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2014-0-6-7-7). URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 29.04.2019).

8. 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. т. 85. № 11. С. 2599–2632.

9. Bunsell A.R. Oxide Fibers for High-Temperature Reinforcement and Insulation // *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*. 2005. т. 57. № 2. С. 71–74.

10. Sarkar S.K., Lee B.T. Evaluation and comparison of the microstructure and mechanical properties of fibrous  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$  composites after multiple extrusion steps // *Ceramics International*. 2010. т. 36 С. 1971–1976.

11. Abdullah M., Ahmad J., Mehmood M. Influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  whisker concentration on flexural strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{(w)-ZrO}_2$  (TZ-3Y) composite // *Ceramics International*. 2012. № 38. С. 6517–6523.

12. Луговой А.А., Бабашов В.Г., Карпов Ю.В. Температуропроводность градиентного теплоизоляционного материала // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2014. № 2. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 29.04.2019).

13. Гращенко Д.В., Евдокимов С.А., Жестков Б.Е., Солнцев С.Ст., Штапов В.В. Исследование термохимического потока воздушной плазмы на высокотемпературный керамический композиционный материал // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2 (47), С. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-31-40.

14. Азимов С.А., Бугаков А.Г., Рискиев Т.Т., Руми Р.Ф. Структура гелиоэнергетических комплексов. // *Гелиотехника*. 1986. № 1, С. 43–44.

15. Справочник Авиационные материалы: Справочник в 12-ти томах.– 7-е изд., перераб. и доп. /Под общ. ред. Е.Н. Каблова.– М.: ВИАМ. 2010. т. 9 Теплозащитные, теплоизоляционные материалы, керамические композиционные материалы, жаростойкие неорганические покрытия. С. 27–28.

УДК 666.9-16

**Синтез золь-гель методом барийалюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной добавками тугоплавких оксидов**

Чайникова А.С.<sup>1</sup>, к.т.н.; Ковалева В.С.<sup>1</sup>, Забелин Д.А.<sup>1</sup>;  
Беляченков И.О.<sup>1</sup>; Модин С.Ю.<sup>1</sup>

anna-chanikova@mail.ru

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

*С применением золь-гель метода синтезирована барийалюмосиликатная стеклокерамика, модифицированная добавками тугоплавких оксидов циркония и гафния в присутствии и без оксида иттрия. Изучено влияние природы тугоплавкого оксида на процессы фазообразования, спекания и структуру стеклокерамики.*

***Ключевые слова:***

*цельзиан, барийалюмосиликатная стеклокерамика, золь-гель, оксид гафния, оксид циркония, гелеобразование, кристаллизация, спекание.*



## Введение

Повышение скоростей и маневренности авиационной техники нового поколения невозможно без применения в ее конструкции материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и агрессивных сред. Большой интерес с этой точки зрения представляет барийалюмосиликатная стеклокерамика. Это связано с тем, что основная фаза, кристаллизующаяся в данной системе – моноклинный цельзиан ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), характеризуется низкой плотностью ( $3,39 \text{ г/см}^3$ ) и высокой температурой плавления –  $1760^\circ\text{C}$ . Однако низкая трещиностойкость (критический коэффициент интенсивности напряжений:  $< 2,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) существенно ограничивает применение данных материалов. Возможным способом решения данной проблемы является модифицирование барийалюмосиликатной стеклокерамики различными наполнителями, то есть создание стеклокерамических композиционных материалов (СККМ) [1, 2].

Большой интерес среди наполнителей СККМ представляют частицы тугоплавких оксидов, в частности оксидов циркония и гафния. Уникальность  $\text{ZrO}_2$  заключается в его способности осуществлять локальный мартенситный фазовый переход из тетрагональной в моноклинную фазу под действием растягивающих напряжений в области микроконцентраторов (микротрещин, на границах частиц упрочняющих фаз и др.). При этом в процессе синтеза в объеме материалов необходимо обеспечить стабилизацию высокотемпературной тетрагональной фазы  $\text{ZrO}_2$ , в том числе путем введения оксидов-стабилизаторов ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}$ ). Локальный фазовый переход сопровождается развитием сдвиговых и объемных деформаций, обеспечивающих релаксацию напряжений и смыкание поверхности трещин. В результате существующие или вновь образовавшиеся микротрещины становятся стабильными при сохранении уровня внешней нагрузки. Данный эффект получил название трансформационного упрочнения [3, 4].

Диоксид гафния характеризуется наличием аналогичных  $\text{ZrO}_2$

мартенситных фазовых превращений, однако исследования, посвященные изучению механизма трансформационного упрочнения при его введении в керамические и стеклокерамические материалы, до сих пор не проводились.

Наиболее перспективным способом получения модифицированной барийалюмосиликатной стеклокерамики является золь-гель метод, поскольку его применение позволяет получить материалы, характеризующиеся нанокристаллической структурой с равномерным распределением модифицирующих оксидов в матрице стеклокерамики, обеспечивающей более высокие значения их механических и термических свойств.

Таким образом, целью данной работы являлся синтез золь-гель методом барийалюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной добавками оксидов гафния ( $\text{HfO}_2$ ) и циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) в присутствии и без стабилизирующего оксида иттрия, и исследование влияния природы модифицирующего оксида на процессы гелеобразования, фазообразования и спекания материалов.

#### **Методика исследования**

Для приготовления золь-гель растворов использовали состав, соответствующий стехиометрическому составу цельзиана ( $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , BAS) с добавками  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  в количестве 10 мас.% в присутствии и без стабилизирующего оксида иттрия (в количестве 3 мол.% от содержания  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$ ). Исходные растворы готовили путем последовательного добавления компонентов.

В качестве основных методов исследования в работе использовали лазерную гранулометрию (Analysette 22 NanoTec, MicroTec, Fritsch, Германия), дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрию (ДСК/ТГ, STA 449 C Jupiter, Netzsch, Германия), рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр D/MAX-2500, США) и дилатометрический метод определения усадки во время нагрева (дилатометр DIL 402PC (Netzsch, Германия). Анализ микроструктуры материалов

проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (Jeol, Япония). Кажущуюся плотность и пористость образцов измеряли методом гидростатического взвешивания.

### **Результаты эксперимента**

После завершения процессов гидролиза и поликонденсации исходных растворов полученные гели подвергали сушке. Изучение высушенных гелей методом ДСК/ТГ показало, что в диапазоне температур 100–1000°C происходит удаление из них кристаллогидратной воды и растворителя, а также разложение неорганических остатков солей исходных элементов. Происходящие физико-химические превращения сопровождаются значительными потерями массы – порядка 45%, которые стабилизируются в области температуры 1000°C.

Анализ результатов изучения кальцинированных гелей методом ДСК (рис. 2) показал, что их кристаллизация происходит путем последовательных превращений силикатов бария в гексагональную и моноклинную формы цельзиана. О начале кристаллизации свидетельствует экзотермический эффект при температуре порядка 1020°C, а образованию моноцельзиана соответствует эндоэффект при температуре 1450°C.

С введением тугоплавких оксидов пики кристаллизации на термограммах образцов становятся размытыми, что затрудняет их идентификацию (рис. 1). На термограмме образца, модифицированного оксидам гафния в присутствии оксида иттрия, наблюдается глубокий эндоэффект при температуре 1560°C, который может быть связан с размягчением остаточной стеклофазы и последующей ее кристаллизацией.

По результатам анализа данных ДСК высушенные гели подвергали высокотемпературной обработке при температуре 1500°C с последующим измельчением до дисперсности 3 мкм. Характерные кривые распределения частиц по размерам в полученных порошках показаны на рисунке 2 на примере порошка модифицированного оксидом гафния.

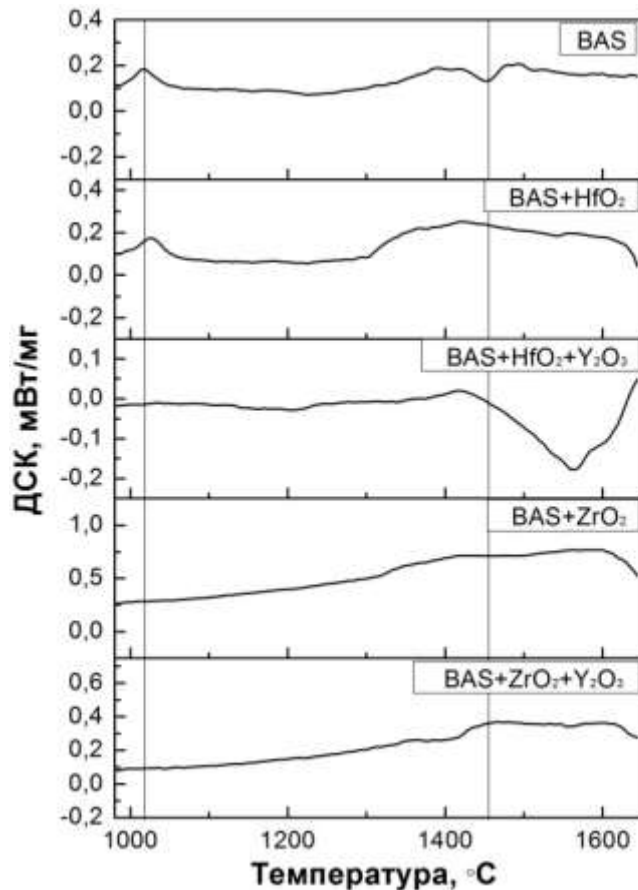


Рис. 1 – Результаты изучения кальцинированных порошков методом ДСК

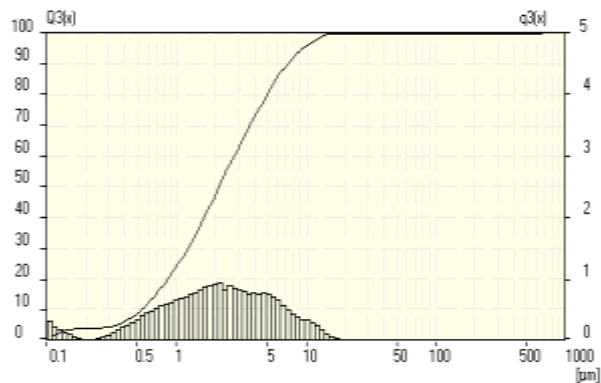


Рис. 2 – Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размерам для порошка состава BAS, модифицированного оксидом гафния

Изучение кривых непрерывной линейной усадки образцов в процессе высокотемпературной обработки в интервале температур 25–1600°C (рис. 3) показало, что их спекание происходит за счет действия механизма вязкого течения и сопровождается усадкой порядка 7-13 % в интервале температур 1300–1600°C. Максимальная скорость уплотнения достигается в интервале

1500–1600°C. Установлено, что введение оксидов-модификаторов в стеклокерамику приводит к интенсификации процесса спекания. Так, величина усадки, достигаемая в ходе уплотнения стеклокерамики, увеличивается в 1,7 раза при введении оксида циркония, и в 2,6 раза при введении оксида гафния.

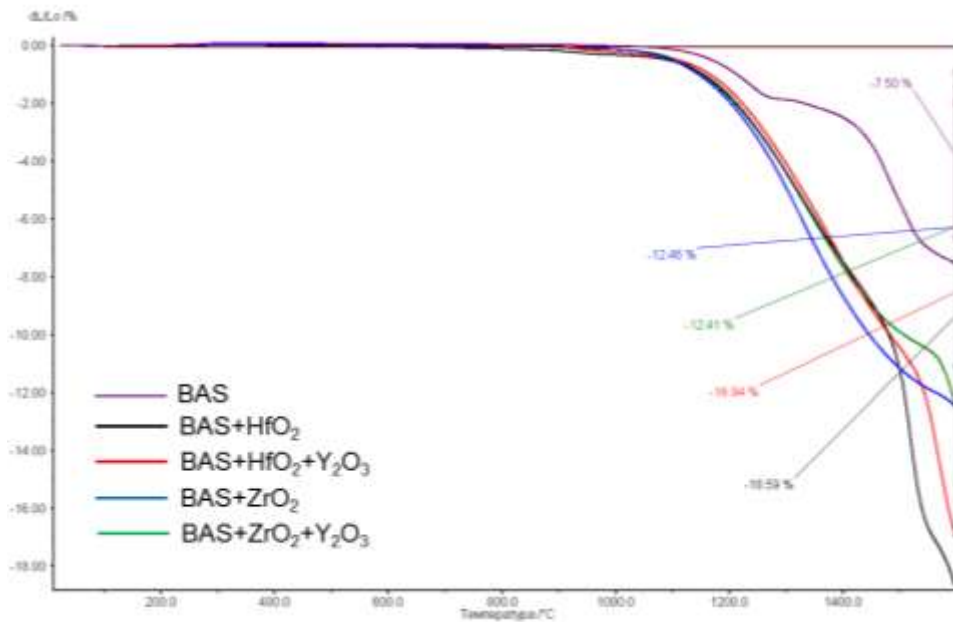


Рис. 3 – Кривые непрерывной линейной усадки образцов

Результаты изучения процесса спекания модифицированной стеклокерамики путем термообработки образцов в температурном интервале 1500–1650°C согласуются с данными высокотемпературной дилатометрии. Так, показано, что введение оксидов-модификаторов способствует снижению открытой пористости барийалюмосиликатной стеклокерамики. В присутствии стабилизирующего оксида иттрия данный эффект усиливается. В большей степени повышению плотности способствует оксид циркония.

Изучение полученных образцов методом РФА показало, что после обжига при 1550°C основной фазой в образцах является моноцельзиан ( $m$ -BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), что согласуется с ранее рассмотренными результатами ДСК кальцинированных порошков. Однако в большинстве составов присутствует также метастабильная гексагональная модификация цельзиана ( $h$ -

$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), которая становится преобладающей при повышении температуры до  $1600^\circ\text{C}$ . Исключением является стеклокерамика, модифицированная оксидом циркония без оксида иттрия, в составе которой присутствует только фаза моноцельзиана во всем температурном интервале термообработки. Согласно литературным данным фаза гексацельзиана является нежелательной для высокотемпературной стеклокерамики, поскольку характеризуется высоким значением ТКЛР ( $\sim 8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и наличием полиморфного превращения в орторомбическую модификацию при температуре порядка  $300^\circ\text{C}$ , что сопровождается изменением объема на  $\sim 3\%$  [5]. В связи с этим повышение температуры спекания материалов выше  $1550^\circ\text{C}$  является нежелательным.

Установлено, что оксид гафния присутствует в стеклокерамике в моноклинной форме, в то время как для диоксида циркония характерно наличие и моноклинной, и тетрагональной модификаций.

Изучение методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4) показало, что все образцы независимо от природы модифицирующего оксида и температур термообработки ( $1550^\circ\text{C}$  или  $1600^\circ\text{C}$ ) характеризуются тонкозернистой структурой с наличием вытянутых зерен цельзиана, а также зерен оксида циркония и гафния. Размеры зерен составляют на уровне единиц микрометра и с повышением температуры термообработки увеличиваются. Во всех образцах присутствуют поры с размерами от 1 до 10 мкм.

По результатам исследования методом рентгеноспектрального анализа (рис. 5) установлено, что применение золь-гель метода позволило обеспечить равномерное распределение зерен оксида циркония и гафния в объеме образцов. Показано, что оксид иттрия также распределен по всему объему материалов, однако наблюдаются очаги его концентрации вблизи частиц оксида циркония и гафния.

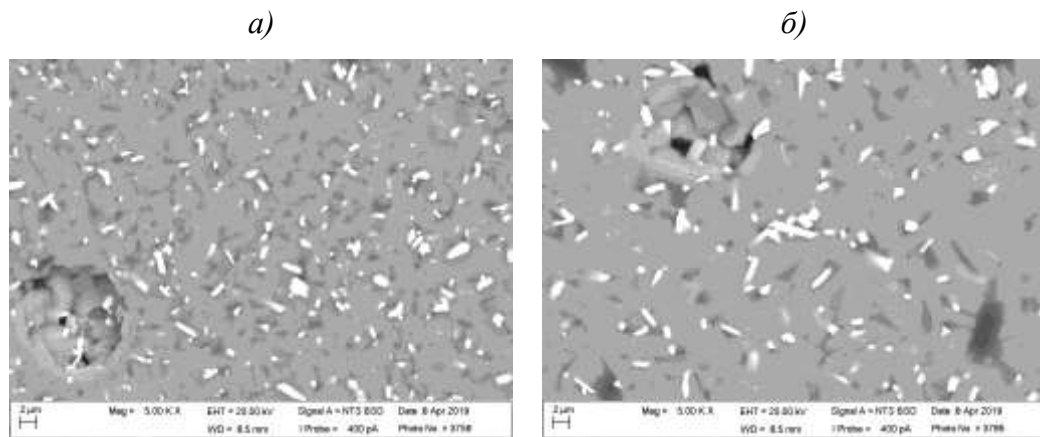


Рис. 4 – Снимки сканирующей электронной микроскопии образцов, модифицированных оксидом гафния, полученных путем обжига при 1550°C (а) и 1600°C (б)

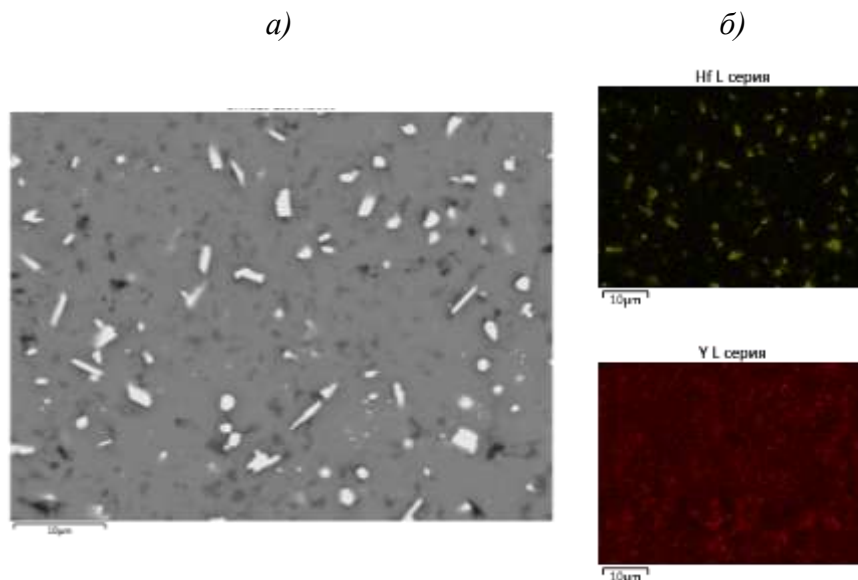


Рис. 4 – Результаты изучения шлифов образцов стеклокерамики модифицированной оксидом гафния в присутствии оксида иттрия, полученных путем обжига при 1550°C, методами сканирующей электронной микроскопии (а) и рентгеноспектрального анализа (б)

Таким образом, в результате проведенных исследований золь-гель методом синтезирована барийалюмосиликатная стеклокерамика, модифицированная добавками оксида циркония ( $ZrO_2$ ) и гафния ( $HfO_2$ ) в присутствии и без стабилизирующего оксида иттрия, и исследовано влияния природы модифицирующего оксида на процессы фазообразования, спекания и структуру материалов.

Установлено, что кристаллизация гелей происходит в интервале

температур 1020–1450°C с образованием моноклинного цельзиана путем последовательных превращений силикатов бария и гексагонального цельзиана. С введением тугоплавких оксидов пики кристаллизации на термограммах образцов становятся размытыми, что затрудняет их идентификацию.

Показано, что введение оксидов-модификаторов приводит к интенсификации процесса спекания барийалюмосиликатной стеклокерамики. Оксид циркония характеризуется бóльшим эффектом по сравнению с оксидом гафния. При введении оксидов модификаторов в присутствии стабилизирующего оксида иттрия данный эффект усиливается.

По результатам РФА установлено, что повышение температуры спекания материалов более 1550°C является не допустимым, поскольку приводит к тому, что преобладающей во всех образцах становится нежелательная фаза гексацельзиана. За исключением состава, модифицированного добавкой  $ZrO_2$ , для которого характерно присутствие только фазы моноцельзиана во всем температурном интервале термообработки.

Показано, что полученные образцы характеризуются мелкокристаллической структурой с размерами зерен на уровне единиц микрометра. Применение золь-гель метода позволило обеспечить равномерное распределение зерен оксидов модификаторов в объеме образцов. Установлено, что в структуре материалов оксид иттрия преимущественно сконцентрирован вблизи частиц оксида циркония и гафния.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00325).*

## Литература

1. Beall G.H. Refractory glass-ceramics based on alkaline earth



aluminosilicates // J. of the European Ceramic Society, 2009, № 29. P. 1211–1219.

2. Ye F., Liu L., Wang Y., Zhou Y., Peng B., Meng Q. Preparation and mechanical properties of carbon nanotube reinforced barium aluminosilicate glass–ceramic composites // Scripta Materialia, 2006, № 55. P. 911–914.

3. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc., 2000. Vol. 83. P. 461–487.

4. Evans A.G., Cannon R.M. Toughening of brittle solids by martensitic transformation. Overview № 48 // Acta Metall, 1986. Vol. 34. No. 5. P. 761–800.

5. Narottam P. Bansal. SiC Fiber-Reinforced Celsian Composites. Handbook of Ceramic Composites Edited by Narottam P. Bansal. Kluwer academic publisher: Norwell, MA. 2005. 554 с.

УДК: 54.05, 544.4, 536.7

**Низкотемпературное окисление дисперсного алюминия водой - источник сырья для получения перспективных материалов, в том числе композиционных**

Ларичев М.Н.<sup>1</sup>; Ларичева О.О.<sup>1</sup>; Шайтура Н.С.<sup>1</sup>

*ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН*

***Аннотация:***

*Работа посвящена изучению механизма и математическому моделированию низкотемпературного окисления дисперсного алюминия водой с целью определения возможности управления этим процессом. Полученные результаты дают возможность реализовывать заданную структуру твердых продуктов окисления, а также полностью окислять металл, не изменяя его элементного состава, что необходимо для создания сырьевой базы производства композиционных и других материалов, содержащих алюминий.*

***Ключевые слова:***

*алюминия гидроксид, гиббсит, байерит, окисление алюминия, алюминаты кальция, керамометаллические материалы.*

## Введение

Как хорошо известно, при окислении металлического алюминия водой выделяется водород (55 моль/кг (Al)), тепло (15-16.2 МДж/кг (Al)), а также образуются твердые продукты окисления: оксиды и гидроксиды алюминия (~200% от массы окисляемого алюминия). Этот гетерогенный процесс интенсивно исследуется с 50-х гг. прошлого века [1–3]. В большинстве работ он рассматривался как основа для получения газообразного водорода высокой чистоты или для получения «горячего» водорода (при одновременной утилизации выделяющейся тепловой энергии). Однако, этот процесс может одновременно рассматриваться и как способ получения твердых продуктов окисления алюминия (гидроксидов, оксигидроксидов, оксидов и др. соединений), имеющих заданный фазовый состав и заданный типоразмер частиц. Такие вещества представляют интерес как ценное сырье для изготовления уникальных конструкционных и функциональных материалов (керамики, керметы, композиты, кристаллы, стекла и др.), предназначенных для использования в различных отраслях промышленности. Проводящиеся в настоящее время исследования показывают, что уменьшение размера частиц продуктов окисления алюминия вплоть до наноразмерных во многих случаях приводит к улучшению физико-механических свойств материалов, создаваемых на их основе.

Низкотемпературное (близкое к атмосферному давлению и температура ниже 100°C) получение продуктов окисления алюминия водой представляется перспективным, поскольку позволяет обеспечить сравнительно простую и безопасную реализацию процесса. Как правило, при этом основными твердофазными продуктами окисления являются различные фазы гидроксида алюминия (Al(OH)<sub>3</sub>). Исключение составляет окисление наноразмерных алюминиевых порошков. В этом случае наряду с Al(OH)<sub>3</sub> может также образовываться значительное количество оксигидроксида алюминия - бемита (AlO(OH)).

Образующийся при низкотемпературном процессе гидроксид алюминия представляет самостоятельный интерес (фармакология, производство керамики, композитов, красителей, покрытий, тепло и звукоизолирующих материалов, производство антипиренов) и одновременно может быть с успехом использован для получения всей линейки оксигидроксидов и оксидов алюминия, так как при нагревании он теряет воду и трансформируется в оксигидроксид (бемит, диаспор), а дальнейшее нагревание оксигидроксида позволяет перевести его в различные фазы оксида алюминия. Область применения оксигидроксидов и оксидов алюминия также весьма широка. Так, например, бемиты обладают достаточно развитой удельной поверхностью до  $500 \text{ м}^2/\text{г}$  и имеют большой объем пор, поэтому они широко используются в качестве адсорбентов и носителей катализаторов. Обработывая оксид алюминия при высоких температурах, можно получить  $\alpha$ -фазу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в том числе, в форме очень твердого поликристаллического материала – корунда, применяемого в качестве абразива, или в монокристаллической форме – сапфира, а возможно получение  $\gamma$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , широко используемой в качестве катализаторов различных химических процессов.

Анализ литературных данных показывает, что в мире непрерывно растет выпуск специальных марок гидроксидов алюминия, который в настоящее время составляет около 60 марок этой продукции. Большая часть выпускаемых в промышленно развитых странах гидроксидов алюминия получают из природных бокситов по методу Байера [4]. Получаемый по этому методу гидрат имеет размер частиц 30–50 мкм. Кроме минеральных примесей в нем присутствует часть органических остатков, содержащихся в боксите, которые снижают его потребительские свойства. От таких недостатков свободны гидроксиды, получаемые низкотемпературным окислением металлического алюминия, чистота которых определяется чистотой окисляемого металла, а размер частиц (как будет показано ниже)

определяется условиями протекания процесса окисления. При частичном окислении металла возможно получать прекурсоры керамометаллических материалов, обладающих уникальными свойствами.

Поскольку реакция окисления алюминия является гетерогенной, существенное влияние на кинетику процесса окисления оказывают размер и форма частиц алюминиевых порошков, а также состав и состояние пассивирующей их поверхность оксидного покрытия (ПОП). Такое покрытие образуется в результате окисления поверхностного слоя металла кислородом воздуха и молекулами атмосферной влаги, достигает толщины, обеспечивающей его газонепроницаемость и предохраняет металл от дальнейшего окисления. Его толщина, как правило, составляет несколько нм.

Известно, что низкотемпературное окисление алюминия дистиллированной водой при отсутствии активации характеризуется наличием очень продолжительного периода индукции (до нескольких суток при комнатной температуре) и низкой степенью окисления металла. Поэтому задачами активационных методик является:

- разрушение существующего на поверхности металлического алюминия ПОП;
- преодоление пассивирующего эффекта, создаваемого твердыми продуктами реакции окисления, непрерывно образующимися на окисляющейся поверхности металла.

В настоящее время для активации процесса окисления алюминия предложен ряд активационных методик (обзоры различных методик активации приведены в [5, 6]), в том числе предложенные авторами настоящей статьи методики: ультразвуковая (УЗ) активация, химическая активация путем добавки в реакционную смесь небольших количеств СаО, а также их совместное применение [7, 8]. Использование УЗ и термической активации позволяет окислять микронные порошки алюминия водой, не загрязняя продукты окисления. В случае использования химической

активации загрязнение образующегося гидроксида алюминия будет определяться количеством используемого активирующего реагента. По этой причине описываемые исследования были сосредоточены на возможности использования добавок активатора СаО, как правило, не превышавших 5% от массы окисляемого Al.

### **Экспериментальная часть**

В работе исследовалось окисление дистиллированной водой алюминиевого порошка АСД-4 (ТУ 48-5-226-87) со средним размером сферических частиц около 4 мкм, серийно производимого российской промышленностью. Порошок не подвергался какой-либо специальной обработке, а использовался в состоянии поставки. Масса окисляемой навески обычно составляла 2 г. Масса воды от 4 до 22 мл.

Для анализа механизма и моделирования процесса низкотемпературного окисления использовались полученные нами в работе [7] экспериментальные данные. Окисления Al порошка осуществлялось в химическом реакторе, помещенном в термостат. Схема экспериментальной установки приведена в [7]. Установка обеспечивала изотермические условия для протекания процесса окисления при измерении кинетических кривых скорости выделения водорода. Даже на стадии интенсивного окисления, на которой происходило наиболее интенсивное тепловыделение за счет максимальной скорости окисления металла, и при этом скорость тепловыделения в реакторе могла превысить скорость теплосъема системы термостабилизации химического реактора, превышение температуры внутри реактора, над температурой термостата составляло всего несколько градусов. Это демонстрировали системы контроля температуры установки сравнивавшие значение температуры внутри реактора, с ее значением задаваемым термостатом.

Исходный порошок алюминия и твердые продукты его окисления водой исследовались методами РЭМ на микроскопе JSM-7401F. РФА

образцов проводился на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker). Получение распределений пор по размерам проводилось оригинальным методом лимитированного испарения (ЛИ) [9], в качестве адсорбата использовался циклогексан. Скорость процесса окисления металлического алюминия определялась путем измерения скорости образования водорода, поток которого, вытекающий из реактора, измерялся с помощью расходомеров фирмы Aalborg. Полученные кинетические зависимости скорости образования водорода от времени для удобства их обработки сглаживались и интегрировались в программе ORIGIN.

### **Результаты**

Применение комплексного подхода к изучению процесса окисления дисперсного алюминия водой с использованием методов электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, изучения кинетики окисления алюминия и изменения рН среды в процессе окисления дало возможность выделить стадии процесса окисления алюминия при различных режимах его протекания (в т.ч. при использовании химической (добавление CaO) и ультразвуковой активации) (рис.1) и понять механизм процессов на каждой стадии:

– стадию начального окисления – быстро затухающую реакцию, протекающую с небольшим выделением  $H_2$ , регистрируемую в течение первых минут контакта алюминиевого порошка с водой и приводящую к окислению до нескольких процентов металла и к кратковременному повышению температуры (до несколько градусов) смеси реагентов. Стадия начального окисления обусловлена наличием непроницаемых для кислорода воздуха дефектов ПОП, раскрывающихся при контакте с водой. Области таких дефектов расположены над аморфным алюминием, соединяющим микрокристаллиты Al в единую частицу;

– стадию индукции (продолжительностью от нескольких минут до нескольких суток в зависимости от состава и структуры ПОП частиц

порошка, от стартовой температуры реакции, рН реакционной среды), в процессе которой происходит гидролиз ПОП, обеспечивающий нарушение сплошности ПОП и увеличивающий его проницаемость для молекул воды. Окончание периода индукции характеризуется началом роста скорости выделения водорода и возрастанием температуры реакционной смеси, свидетельствующие о начале стадии интенсивного окисления металла;

– стадию интенсивного окисления, во время которой происходит быстрое нарастание скорости выделения водорода, связанное с интенсивным разрушением ПОП, а также с увеличением температуры реакционной смеси. На стадии интенсивного окисления образуется гидроксид алюминия в виде водонасыщенного геля. В случае использования активации, стадия интенсивного окисления одновременно является стадией зародышеобразования кристаллов гидроксида алюминия.

– стадию затухания процесса окисления, обусловленную тем, что по мере протекания процесса окисления контактирующая с окислителем геометрическая поверхность неокисленного алюминия в системе сокращается. Кроме того, образовавшиеся нерастворимые продукты окисления затрудняют транспорт воды к зоне реакции. Благодаря совокупности этих факторов скорость окисления металла с некоторого момента начинает уменьшаться, одновременно вызывая понижение температуры реакционной смеси и уменьшение количества выделяющегося водорода. На стадии затухания процесса происходит конкуренция двух процессов: 1) увеличение толщины гелевого слоя с одновременным уменьшением его водопроницаемости и 2) рост кристаллов гидроксида алюминия и увеличение по мере роста кристаллов массопереноса гидроксида алюминия от окисляемой поверхности в область кристаллизации. В случае, если второй процесс оказывается эффективнее первого, то стадия затухания вновь переходит в стадию интенсивного окисления. Чередование стадий может происходить вплоть до полного окисления алюминия.



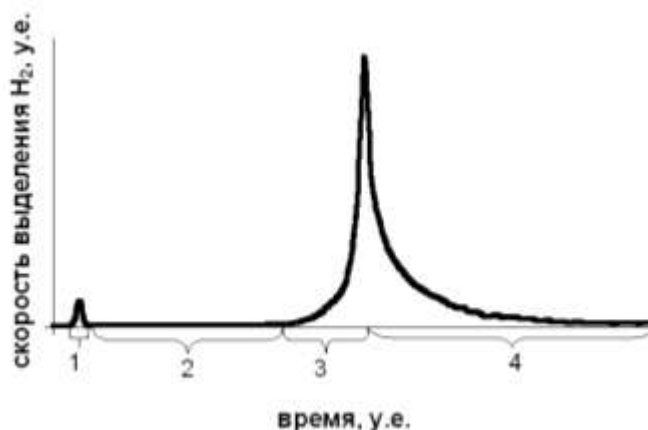


Рис. 1 – Типичная зависимость скорости газовыделения от времени, наблюдаемая при стартовых температурах процесса близких к комнатным при окислении дисперсного алюминия водой.

1 – начальное окисление, 2 – стадия индукции, 3 – стадия интенсивного окисления, 4 – стадия затухания окисления.

Обобщение полученных нами экспериментальных данных показало, что вне зависимости от метода активации (например, УЗ или химическая активация) процесса окисления микронных порошков алюминия из полученных зависимостей скорости выделения водорода от времени (их форме и найденным из них степени превращения алюминия) с высокой степенью точности можно предсказать структуру образовавшихся продуктов окисления (при этом все кривые газовыделения можно разделить на 3 группы):

1. Первая группа кинетических кривых выделения водорода характеризуется единственным максимумом газовыделения, при этом после прохождения максимума и окисления относительно небольшого (до 30%) количества Al процесс практически останавливается и далее протекает с крайне низкой уменьшающейся со временем скоростью (несколько  $\text{см}^3/\text{мин}\cdot\text{г}$  и менее). Достигаемая в процессе окисления максимальная скорость может быть как крайне низкой – несколько десятков  $\text{см}^3/\text{мин}\cdot\text{г}$ , так и достаточно высокой – около  $500 \text{ см}^3/\text{мин}\cdot\text{г}$  и даже более. При таком протекании процесса образуются частицы, имеющие металлическое ядро со структурой металла, соответствующей структуре исходной частицы, и оболочку,

состоящую из аморфного  $\text{Al}(\text{OH})_3$  толщиной до нескольких сотен нм (рис. 2а). Значение удельной поверхности продуктов окисления превышает  $60 \text{ м}^2/\text{г}$  для окисленного образца (металл+гидроксид Al), а в пересчете только на образующийся гидроксид –  $110 \text{ м}^2/\text{г}$ . Такая структура поверхности образующихся продуктов окисления известна в литературе как «nanowalls». Как показано в работе [10], возможно осуществить эпитаксиальный рост других материалов на «наностентках» гидроксида алюминия с целью создания новых технологий наноэлектроники. Исследование структуры «первой группы» методом ЛИ показывает наличие микропор с радиусом  $\sim 1$  нм, которые определяют высокую удельную поверхность продуктов. Поры с таким размером являются характерными для оксидов и гидроксидов алюминия. Получаемые продукты 1й группы могут быть использованы для создания керамометаллических материалов, которые, как известно, будут обладать свойствами как металла: высокая тепло и электропроводность, так и оксида алюминия: твердость, высокая прочность, малая ползучесть. Как известно, керамометаллические материалы широко используются в авиапромышленности. При этом получение сырья для керметов алюминий-оксид алюминия методом окисления алюминия обладает рядом преимуществ:

- чистота керамометаллического материала будет определяться чистотой исходных реагентов – алюминия и воды;

- изменяя параметры процесса окисления, можно управлять процессом образования твердых гидроксидов алюминия, обеспечивая им заданные структуру, форморазмеры частиц и фазовый состав (в том числе управлять мезопористой структурой образующихся гидроксидов в широком диапазоне радиусов пор - от 1 нм до 100 нм и более), которые в процессе передела будут обеспечивать заданные свойства формируемых керамических материалов;

– метод позволяет равномерно распределять по объему и структуре образующихся гидроксидов добавки, необходимые для улучшения потребительских свойств конечных керамических материалов;

– возможно реализовывать заданные степени превращения металла и обеспечивать необходимое для керамометаллического материала соотношение  $Al:Al_2O_3$ .

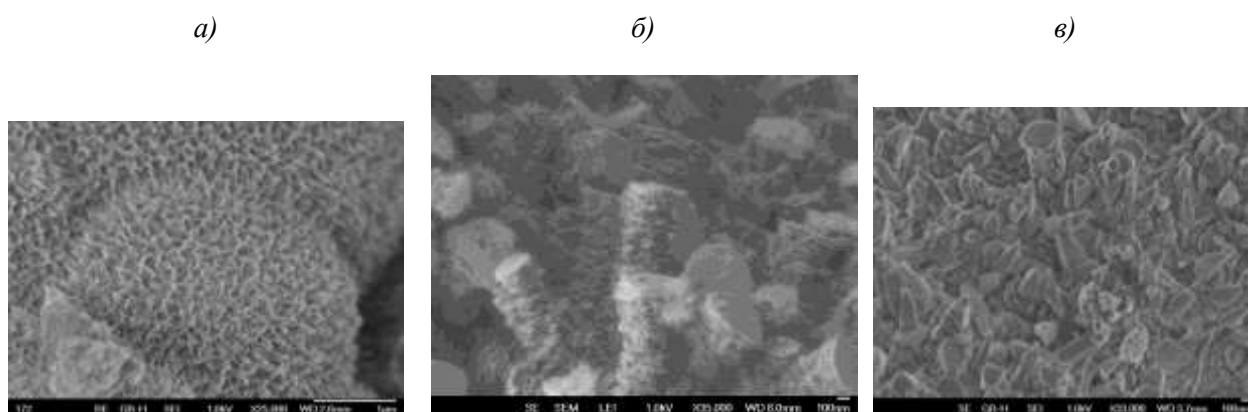


Рис. 2 – Электронно-микроскопические снимки продуктов окисления алюминия:  
а – 1й группы, б – 2й группы, в – 3ей группы (см. по тексту).

2. Вторая группа характеризуется высокой степенью переработки металлического алюминия и наличием двух (а в некоторых случаях и трех) максимумов на кинетической кривой скорости выделения водорода. Скорость окисления алюминия обычно составляет несколько десятков  $см^3/мин*г$ . Продуктами окисления в этом случае являются кристаллы гидроксида алюминия, размером несколько микрон (рис. 2б), с удельной поверхностью около  $15 м^2/г$ .

Продукты второй группы образуются при использовании химической активации (СаО) или УЗ активации в изотермическом режиме окисления. Кристаллы состоят из пластинок толщиной несколько десятков нанометров. ОКР определенные методом РФА показывают, что кристаллы гидроксида алюминия являются поликристаллами с размером микрокристаллитов 30–150 нм. Очевидно, размер микрокристаллитов, определенный методом РФА соответствует толщине пластинок видимых на снимках электронного

микроскопа. При увеличении степени окисления поверхность кристаллов гидроксида алюминия сглаживается, и наличие пластинчатой структуры становится менее заметно. Исследование таких структур методом ЛИ так же показывает наличие пор с радиусом  $\sim 1$  нм. Как правило, при высокой степени конверсии алюминия в образцах присутствуют поры как с радиусом  $\sim 1,4$  нм, так и с радиусом  $\sim 1,6$  нм. Или только с радиусом  $\sim 1,4$  нм. По-видимому, поры с радиусом 1,4 нм образуются в аморфной оболочке, покрывающей поверхность алюминия, в то время как поры с радиусом  $\sim 1,6$  нм представляют собой промежутки между пластинами в ламеллярных структурах. С увеличением степени превращения уменьшается количество аморфного гидроксида алюминия, пластины в ламеллярных структурах срастаются между собой. Это приводит к сокращению удельной поверхности продуктов окисления до  $\sim 10$  м<sup>2</sup>/г.

Размер образующихся нанопор можно контролировать путем управления процессом конденсации твердых продуктов окисления, например, добавление в состав реакционной смеси молекул полиэтиленгликоля (ПЭГ), способных взаимодействовать с ионами  $\text{OH}^-$  на поверхности гидроксида алюминия. Как ранее было показано в [11] добавление полиэтиленгликоля приводит к активации процесса окисления. При этом одновременно происходит увеличение радиуса нанопор до  $\sim 6$  нм. Увеличение количества вводимого в систему органического активатора позволяет создавать материал с углеродной матрицей и наполнителем из алюминия-оксида алюминия (керамоорганический материал).

В случае использования УЗ активации и окислении высокочистых порошков алюминия возможно получать высокочистый гидроксид алюминия.

3. Для третьей группы характерен быстрый процесс окисления и полное окисление металлического алюминия (скорость окисления возрастает на 1-3 порядка по сравнению со второй группой). Кинетические кривые

имеют один единственный максимум газовыделения. При этом образуются наноразмерные кристаллы гидроксида алюминия с размером частиц 20–150 нм и удельной поверхностью более 40 м<sup>2</sup>/г.

При использовании химической активации в режиме окисления алюминия близком к адиабатическому образуются наноразмерные частицы, как правило, имеющие конусообразную форму (рис. 2в). При этом полученные продукты могут содержать оксид (гидроксид) кальция и алюминатами кальция, различного состава. В принципе, при массовом соотношении компонентов (Al:CaO) равном 1:3 можно получать алюминаты кальция различного состава и структуры. В случае применения CaO как активатора в образующихся продуктах окисления будут обнаруживаться алюминаты кальция, количество которых пропорционально количеству использованного CaO. Для полного перевода твердых продуктов в алюминаты необходимо использовать примерно 3г CaO на 1 г Al. При этом при проведении процесса в квазиизотермическом режиме при температуре термостата 60°С на кривой газовыделения отсутствует период индукции и достигаются высокие скорости окисления металла (около 1000 см<sup>3</sup>/мин\*г в максимуме). На начальной стадии реакции образуются пластинчатые кристаллы (рис.3а). Как показывает РФА, эти кристаллы представляют собой 3CaO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*8-12H<sub>2</sub>O, размер областей когерентного рассеяния этой фазы составляет 40 нм и соответствует толщине кристаллов. При полном окислении образуются кристаллы с размером несколько микрон (рис.3б). Проведенный РФА показывает, что эти кристаллы представляют собой 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Получение алюминатов кальция, при условии придания им заданных свойств, представляет практический интерес, например, для осветительной промышленности [12].

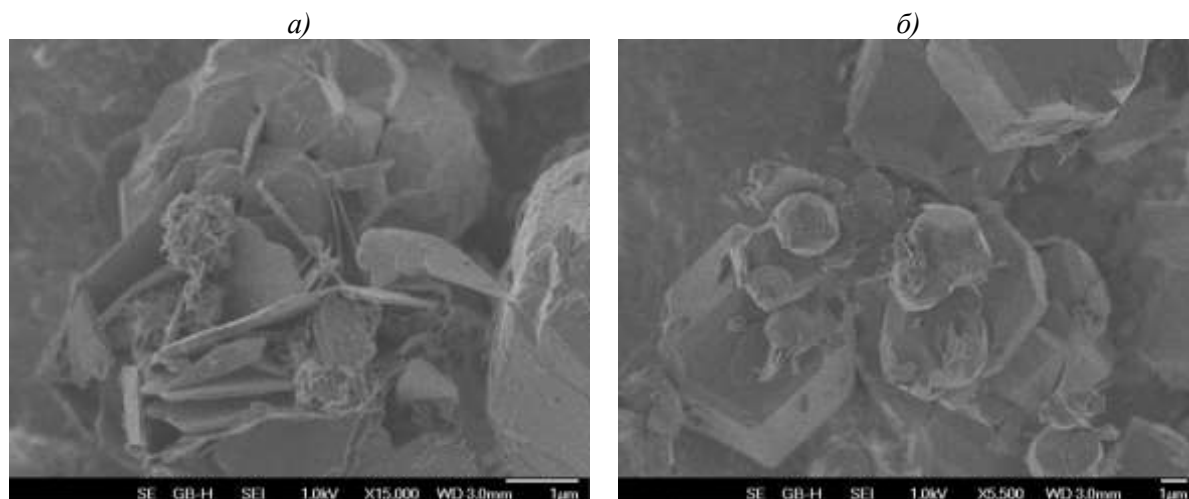


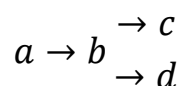
Рис. 3 – Электронно-микроскопические снимки алюминатов кальция, полученных при окислении дисперсного алюминия водой при  $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Al}:\text{H}_2\text{O}:\text{CaO} = 1:11:3$ .  
а –  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$ , б –  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Выявленная взаимосвязь структуры образующихся продуктов окисления и кинетики протекания процесса, по всей видимости, имеет место не только при использовании указанных методов активации, но может быть обобщена и на другие активационные методики и условия проведения процесса окисления дисперсного алюминия водой.

Для реализации возможности делать оценочные расчеты при планировании экспериментов и конструировании экспериментального оборудования нами было проведено математическое моделирование процесса низкотемпературного окисления алюминия водой. Моделирование проводилось в соответствии с установленным механизмом протекания процесса. В отсутствие активации скорость окисления алюминия на стадии начального окисления низка, по этой причине моделирование процесса окисления производилось, начиная со стадии индукции, во время которой протекает гидролиз оксидного покрытия на Al частицах. Процесс гидролиза оксидного покрытия начинается локально, в наиболее дефектных местах оксидного покрытия, затем происходит рост гидролизованной поверхности. Гетерогенные процессы, которые идут по механизму образования, роста и

столкновения зародышей, обычно описываются уравнением Аврами-Ерофеева.

После окончания периода индукции (окончания гидролиза пассивирующего покрытия) гидролизованное оксидное покрытие становится проницаемым для молекул воды, что обеспечивает собственно химическую реакцию металлического алюминия с водой. В качестве твердого продукта реакции образуется гидроксид алюминия, который накапливается на окисляемой поверхности алюминия в виде золь-геля. При этом в зависимости от условий проведения процесса, в частности, от температуры реакционной среды, образующаяся оболочка может быть как хорошо проницаемой для воды и тогда процесс окисления идет по кинетическому механизму и может быть описан реакцией  $n$ -го порядка или слабо проницаемой для воды и тогда процесс идет по диффузионному механизму и может быть описан с помощью диффузионной модели. Изменение условий протекания окисления может приводить к смене механизма процесса (кинетический переходит в диффузионный или наоборот). Таким образом, в реакционной среде могут протекать два параллельных процесса. Модель процесса окисления:



где  $a$  – доля алюминиевых частиц в состоянии поставки вступающих во взаимодействие с водой (за 1 принята начальная концентрация алюминиевых частиц в реакционной смеси);  $b$  – доля алюминиевых частиц с полностью гидратированным оксидным покрытием (за 1 принята концентрация частиц с полностью гидратированным покрытием);  $c$  – доля окисленного по кинетическому механизму алюминиевых частиц (за 1 принята конечная концентрация продукта);  $d$  – доля окисленных по диффузионному механизму алюминиевых частиц (за 1 принята конечная концентрация продукта).

Этой модели соответствует система дифференциальных уравнений:

$$\frac{da}{dt} = -A1 \cdot \exp\left(-\frac{E1}{RT}\right) \cdot n_1 \cdot a \cdot (-\ln(a))^{\frac{n_1-1}{n_1}}$$
$$\frac{db}{dt} = A1 \cdot \exp\left(-\frac{E1}{RT}\right) \cdot n_1 \cdot a \cdot (-\ln(a))^{\frac{n_1-1}{n_1}} - A2 \cdot \exp\left(-\frac{E2}{RT}\right) \cdot b^{n_2} - A3 \cdot \exp\left(-\frac{E3}{RT}\right) \cdot f_3(b, d)$$
$$\frac{dc}{dt} = A2 \cdot \exp\left(-\frac{E2}{RT}\right) \cdot b^{n_2}$$
$$d = 1 - a - b - c$$

Решение находилось с помощью математической обработки полученных в работе [7] экспериментальных данных с помощью программы Thermokinetics 3 германской фирмы Netzch, предназначенной для кинетического расчета тепловых измерений.

Результаты моделирования приведены на рис. 4. Здесь красные кривые – это экспериментальные данные, черные кривые – получены в результате моделирования. Видно, что они совпадают с высокой точностью.

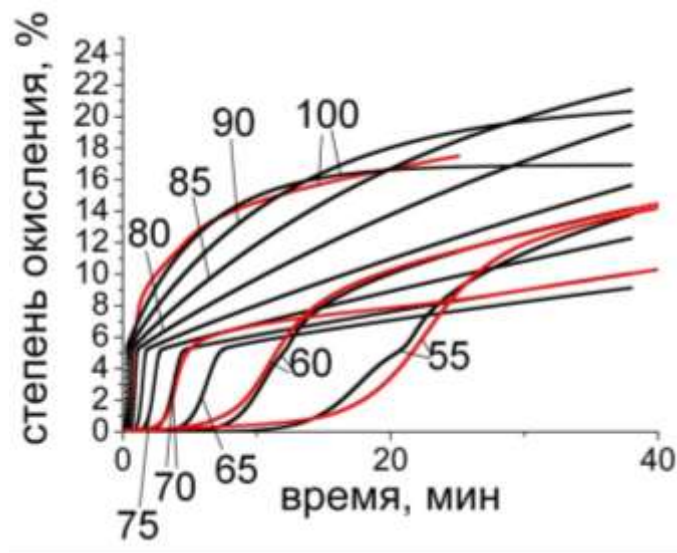


Рис. 4 – Экспериментальные кинетические кривые образования  $H_2$  при различных температурах (красные кривые) и результаты математического моделирования процесса окисления с использованием предложенной модели (черные кривые). Цифрами на рисунке показана температура в °C, при которой проводился (моделировался) процесс. Получено с помощью программы Thermokinetics 3



## Выводы

– Исследована кинетика окисления дисперсного алюминия жидкой водой, в т.ч. при использовании химической (добавление CaO) и УЗ активации, а также структура образующихся твердых продуктов окисления. Изучен механизм и проведено математическое моделирование процесса окисления дисперсного алюминия водой.

– Показано, что форма кинетических кривых, полнота процесса окисления и структура образующихся гидроксидов взаимосвязаны. Проведен анализ этой взаимосвязи. Разработаны критерии, обеспечивающие возможность получения твердых продуктов окисления, отвечающих заданным параметрам.

– Метод низкотемпературного (до 100°C) окисления дисперсного алюминия жидкой водой может быть положен в основу развития технологии целевого производства продуктов окисления алюминия (оксидов и гидроксидов алюминия), обладающих заданными свойствами, предназначенных, в частности, для использования в качестве сырья при производстве различных композиционных материалов, в том числе для нужд авиапрома.

## Литература

1. Лепинь Л.К., Тетере А.П., Шмит А.О. // О взаимодействии алюминия с водой. Докл. АН СССР. 1954. Т.99. №1. С.117-120.
2. Ларичев М.Н., Ларичева О.О., Лейпунский И.О., Пшеченков П.А. // Реакция алюминиевых частиц с жидкой водой и водяным паром – перспективный источник водорода для нужд водородной энергетики Известия РАН, сер. «Энергетика». 2007. №5. С. 125-139.
3. Алюмоводородная энергетика Под ред. А.Е. Шейндлина. – М: ОИВТ РАН, 2007.
4. Лайнер А.И. Производство глинозема // М., Metallurgizdat, 1961.

5. Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H. et al. // Renewable and sustainable energy reviews. 2009. V. 13, P. 845-853. doi:10.1016/j.rser.2008.02.009
6. Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S. // Renewable and sustainable energy reviews. 2009. V. 15. P. 4611-4623. doi:10.1016/j.rser.2011.07.091.
7. Ларичев М.Н., Шайтура Н.С., Колокольников В.Н., Ларичева О.О., Школьников Е.И. Окисление алюминиевого порошка АСД-4 водой. Возможности химической и физической активации процесса, получение наноразмерных продуктов окисления. // Известия Академии Наук серия Энергетика, №2, стр. 85-104. Москва, 2010
8. Ларичев М.Н., Шайтура Н.С., Ларичева О.О. Влияние УЗ поля на окисление водой Al порошков, Химическая физика, т. 27, №9, 2008, с. 95-98
9. Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Shaitura N.S., Vervikishko D.E., Grigorenko A.V. Enhanced method for study of materials nanoporous structure. In: Handbook of functional nanomaterials. Editor: Mahmood Alifhazaei. V.2. P.61-84. ISBN: 978-1-62948-168-5. Nova Science Publishers, Inc. 2014.
10. Nayak A.P., Katzenmeyer A.M., Gosho Y., Tekin B., Islam M.S., Sonochemical approach for rapid growth of zinc oxide nanowalls, Applied Physics A. 107 (2012) 661-667.
11. Natalia S. Shaytura, Mikhail N. Laritchev, Olga O. Laritcheva, Evgeniy I. Shkolnikov. Study of texture of hydroxides formed by aluminum oxidation with liquid water at various activation techniques. Current Applied Physics Volume10 Supplement 2 (2010) S66–S68.
12. Yoshitake Toda, Masashi Miyakawa, Katsuro Hayashi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono Thin film fabrication of nano-porous  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal and its conversion into transparent conductive films by light illumination // Thin solid films №445, 2003, p. 309-312.

УДК 621.762

**Получение дисперсно-упрочненного композиционного  
порошкового материала на основе молибдена  
методом искрового плазменного спекания**

Батиенков Р.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Ефимочкин И.Ю.<sup>1</sup>; Худнев А.А.<sup>1</sup>

batienkov\_roman@mail.ru, a.hudnev96@mail.ru

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

*Данная работа посвящена исследованию возможности получения композиционного материала на основе молибдена, упрочненного дисперсными карбидами титана и циркония, при помощи метода искрового плазменного спекания. Были определены основные физико-механические характеристики полученного сплава. Был проведен анализ полученных результатов и предложены варианты улучшения свойств исследуемого материала.*

***Ключевые слова:***

*молибден, дисперсно-упрочненный композит, порошковая металлургия, искровое плазменное спекание.*

## **Введение**

Сплавы на основе молибдена представляют интерес для исследователей, так как обладают целым комплексом уникальных свойств. Дополнительного увеличения физико-механических характеристик этих сплавов добиваются либо за счет получения структуры твердого раствора, либо за счет создания композиционных материалов упрочненных, как правило, дисперсными частицами (оксиды, бориды, карбиды) или волокнами [1].

Получение материалов на основе молибдена методами порошковой металлургии представляет особый интерес, так как молибден относится к тугоплавким материалам и использование плавки не всегда выгодно, потому что сопряжено с большими энергозатратами. Также использование методов порошковой металлургии более предпочтительно в виду получения более гомогенной структуры и лучшего распределения фаз [2]. В данной работе нами была предпринята попытка получения дисперсно-упрочненного сплава на основе молибдена из металлических порошков. Следует отметить, что в промышленных масштабах выпуск таких сплавов на территории РФ весьма ограничен, а зарубежные корпорации, такие, как Plansee, H.C. Starck и др. представлены на рынке более широкой номенклатурой продукции из порошковых дисперсно-упрочненных сплавов на основе молибдена [1–5]. Из них изготавливают элементы тепловых двигателей, теплообменников, атомных реакторов, металлообрабатывающие инструменты, рентгеновские мишени, радиационную защиту, матрицы для экструзии, борштанги и другие изделия, работающие в тяжелых условиях при повышенных температурах [6].

## **Методика исследования**

В данной работе для изготовления образцов в качестве основы были выбраны порошки молибдена ТУ 48-16-69-80, циркония, титана и углерода. Титан и цирконий являются элементами, в наибольшей степени повышающими температуру рекристаллизации молибдена и, следовательно, максимальную температуру его эксплуатации. Небольшие добавки данных элементов также упрочняют материал как за счет образования твердого раствора, так и за счет образования тугоплавких частиц (например,  $ZrO_2$ ,  $ZrC$ ) [1]. Целью данной работы являлось получение молибденового сплава, упрочненного, соответственно, карбидами титана и циркония. Известно, что

данные частицы препятствуют протеканию рекристаллизации и могут увеличить температуру рекристаллизации приблизительно на 500 °С по сравнению с чистым молибденом [6].

Смешивание порошков проводили в планетарной мельнице в среде аргона в течение десяти часов, что должно было привести не только к гомогенизации порошковой смеси, но и способствовать некоторому растворению элементов. Далее готовую смесь компактировали на установке электроискрового плазменного спекания при 1450 °С. Этот метод позволяет значительно сократить время получения материала и подвергать прессованию трудно деформируемые материалы, а молибден, в частности, можно отнести к таким материалам. При помощи искрового плазменного спекания можно добиться практически беспористой структуры при относительно низких температурах и времени выдержки. Как следствие, в прессовках, полученные данным методом, удастся сохранить относительно малую величину зерна, что должно благоприятно сказываться на механические свойства изделия.

Плотность прессовок была определена при помощи метода гидростатического взвешивания. На следующем этапе из прессовок были изготовлены образцы для проведения физико-механических характеристик материала. Исследование структуры проводили с помощью оптического и растрового электронного микроскопов. Измерение электрического сопротивления проводилось на образцах с поперечным сечением 2 мм при помощи микроомметра MMR-630, обладающего разрешением до 0,1 мкОм.

### **Результаты и обсуждение**

Значение плотности полученных прессовок оказалось равным 9,77 г/см<sup>3</sup>, что соответствует 96,11 % от теоретической плотности сплава. Следует отметить, что данное значение является весьма высоким с учетом относительно малых значений температуры спекания и времени выдержки.

В результате измерения прочностных характеристик было установлено, что образцы, спеченные при температуре 1450 °С, обладают  $\sigma_b = 400$  МПа,  $\delta = 0,5$  %,  $KC = 8,84$  кДж/м<sup>2</sup>. Как видно, пластические и вязкие характеристики находятся на относительно низком уровне. При сравнении

полученных значений свойств с аналогичными свойствами зарубежных дисперсноупрочненных молибденовых сплавов схожего химического состава, представленными в стандарте ASTM B386-03 ( $\sigma_b = 830$  МПа,  $\delta = 10$  %) [7], становится очевидно, что изначальная цель получения материала с высокими значениями характеристик не была достигнута. Для идентификации причины низкого уровня прочностных свойств было проведено исследование структуры образцов.

Характерные микроструктуры материалов приложены на рис. 1, где видно, что структура сплава достаточно однородная, местами встречаются включения второй фазы, вероятно нерастворившиеся частицы титана и циркония.

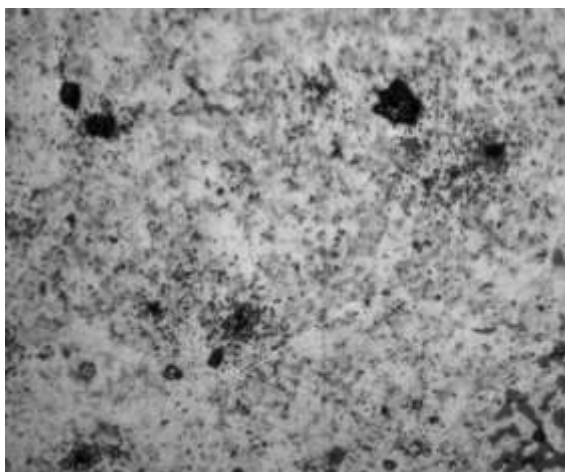


Рис. 1 – Характерная микроструктура дисперсно-упрочненного композиционного порошкового материала на основе молибдена после SPS

Проведенный при помощи растрового электронного микроскопа и соответствующей приставки энергодисперсионный микроанализ в режиме картирования (рис. 2) подтвердил наше предположение. Вместе с тем видно, что в структуре сплава также присутствует большое количество кислорода, большая часть которого равномерно распределена по объему, но также имеются и скопления кислорода в местах включений титана и циркония, что свидетельствует об образовании оксидов данных элементов. Углерод же вместо ожидаемого нами связывания с частицами титана и циркония и образования соответствующих карбидов оказался равномерно распределен по объему сплава. Можно высказать предположение, что несмотря на получение практически беспористого материала ( $\approx 3,89\%$ ), режимы его

получения не являются оптимальными. В связи с чем представляют интерес исследования, направленные на оптимизацию режимов получения материала как на стадии приготовления порошковой смеси и ее механической активации, так и в процессе электроискрового плазменного спекания.

В результате измерения микротвердости образцов было установлено, что ее среднее значение равняется 171 HV 0,05, что даже меньше, чем у чистого молибдена. Данная особенность, вероятнее всего, связана с пористостью образца.

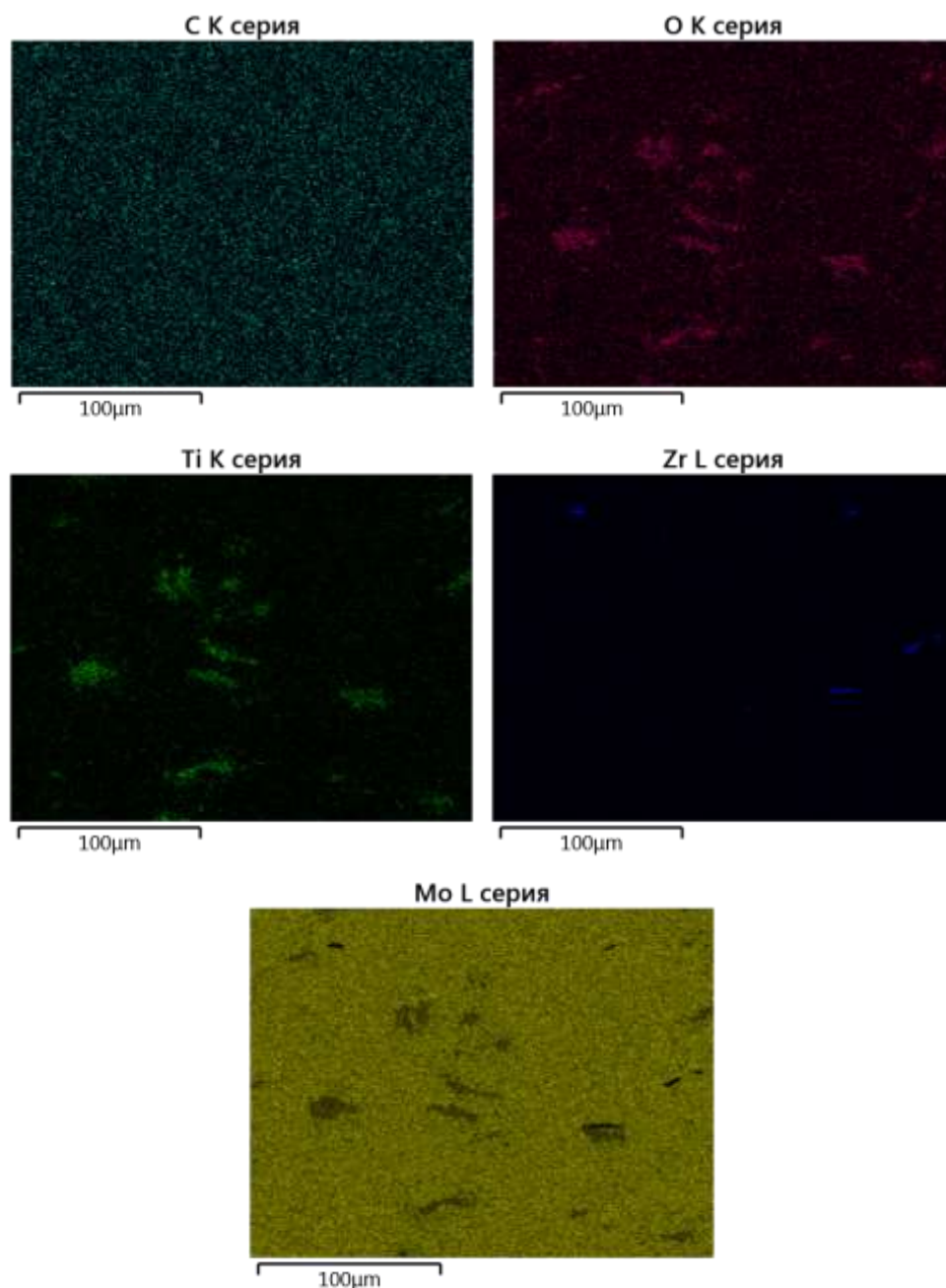


Рис. 2 – Результаты энергодисперсионного микроанализа

## **Выводы**

В ходе работы было установлено, что для получения дисперсно-упрочненных порошковых сплавов на основе молибдена можно использовать метод искрового плазменного спекания.

В структуре материалов после искрового плазменного спекания включения карбидов практически не наблюдаются. Однако произошло образование оксидов титана и циркония, которые также могут играть роль упрочняющей фазы. Для протекания процессов карбидообразования в процессе электроискрового плазменного спекания следует провести коррекцию режимов получения порошковой смеси и самого спекания.

Наиболее перспективным способом получения в структуре карбидов является применение механического легирования. Данный процесс можно реализовать при надлежащем подборе режимов смешивания исходных порошков в планетарной мельнице. В этом случае возможно использование в полной мере всех преимуществ метода искрового плазменного спекания, в результате чего за весьма короткий срок может быть получена прессовка с плотностью, близкой к теоретической, мелким размером зерна, но при этом имеющая необходимую структуру, содержащую карбиды. В дальнейших исследованиях планируется подбор оптимального соотношения массы шаров к массе порошка, скорости, времени, среды и других параметров смешивания.

Получение в структуре карбидов возможно также и при помощи проведения соответствующей термической обработки: закалки и старения, что также планируется реализовать при дальнейших исследованиях. Контролировать структурные процессы при проведении термической обработки удобно при помощи измерения электрического сопротивления образцов. На данном этапе после получения прессовки методом искрового плазменного спекания удельное электрическое сопротивление сплава оказалось равно  $7,3 \cdot 10^{-8}$  Ом·м. Весьма значительное увеличение этого значения по сравнению с удельным электрическим значением чистого



молибдена ( $5,4 \cdot 10^{-8}$  Ом·м) говорит о присутствии в материале различных факторов, препятствующих свободному пробегу электрона. К числу таковых факторов можно отнести, в первую очередь, наличие большого количества структурных дефектов, а именно пор, дислокаций и вакансий, а также содержание большого количества примесей (кислорода, углерода).

#### Литература

1. Моргунова Н.Н., Клыпин Б.А., Бояршинов В.А. и др. Сплавы молибдена. М.: Металлургия, 1975. 392 с.
2. Majumdar S., Sharma I.G. Development of Mo base TZM (Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C) alloy and its shapes // BARC Newsletter. 2010. Vol. 312. P. 21–27.
3. Батиенков Р.В., Большакова А.Н., Ефимочкин И.Ю. Проблема низкотемпературной пластичности молибдена и сплавов на его основе (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3 (63). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-12-17.
4. Торресильяс Сан Миллан Р., Пинарготе Солис Н.В., Окунькова А.А., Перетягин П.Ю. Основы процесса искрового плазменного спекания нанопорошков. Монография / Под научной ред. С.В. Новикова, М.В. Журавлева. – М.: «Техносфера», 2014. – 96 с.
5. Батиенков Р.В., Ефимочкин И.Ю., Осин И.В., Худнев А.А. Исследование механических свойств порошковых материалов системы Mo–W, полученных электроискровым плазменным спеканием // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №2 (74). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-68-76.
6. Baris Yavas, Filiz Sahin, Onuralp Yucel, Gultekin Goller. Preparation of Pre-Alloyed TZM Alloy with Addition of B4C by Using Spark Plasma Sintering // 6th International Conference on Materials Science and Technologies, 2016. P. 75-76.

7. ASTM B386-03. Standard Specification for Molybdenum and Molybdenum Alloy Plate, Sheet, Strip, and Foil. West Conshohocken: ASTM International, 2003. P. 1–5.

УДК 543.062

## **Применение композитного материала "поливиниловый спирт-магнетит" для анализа растворов методом оптической микрометрии**

Гагарин А.Н.<sup>1</sup>, к.х.н.; Ферапонтов Н.Б.<sup>1</sup>, д.х.н.;

Иванов А.В.<sup>1,2</sup>, д.х.н.; Тиханова О.А.<sup>1</sup>;

Смирнова М.А.<sup>1</sup>; Иконникова И.С.<sup>1</sup>

edward-blackarch@yandex.ru; n.ferapontov@gmail.com; sandro-i@yandex.ru;  
tihanova\_olechka@mail.ru; mariasmirnova\_2000@mail.ru; ikonnikova.i.s@mail.ru

<sup>1</sup> *Химический факультет Московского государственного имени*

*М.В. Ломоносова*

<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

### ***Аннотация:***

*Рассмотрены получение поливинилового спирта с магнитными наночастицами  $Fe_3O_4$  внутри и применение полученного композитного материала в качестве набухающих сенсорных гранул в аналитическом методе оптической микрометрии.*

### ***Ключевые слова:***

*композитный материал, магнетит, оптическая микрометрия, анализ растворов.*

Еще в 1960-е годы при исследовании набухания полимерных гидрогелей в растворах электролитов было предложено применять оптические микроскопы для регистрации изменений диаметров (а, следовательно, и объемов) полимерных гранул ионитов [10]. Это заложило основы для создания метода оптической микрометрии (МОМ), позволяющего провести безреагентный химический анализ, располагая минимальным количеством вспомогательных материалов, не проводя предварительную пробоподготовку [2–4]. Метод отличается высокой точностью. В МОМ для определения состава водных растворов или паров в качестве сенсорного элемента используют гранулы сшитых гидрофильных полимеров, чаще всего – поливинилового спирта (ПВС). Применение гранулы ПВС в качестве объекта, дающего аналитический сигнал, обусловлено рядом преимуществ ПВС перед другими полимерами. Это нетоксичный и один из самых дешевых гидрофильных полимеров, свойства которого хорошо изучены. Гели ПВС обладают высокой чувствительностью к составу раствора: полярные группы ПВС (-ОН) не реагируют с растворенным веществом и не вступают в обмен ионами, а степень набухания гранул сшитого ПВС зависит от природы и концентрации растворенного вещества и от природы растворителя [2, 5]. Каждое растворенное соединение имеет характерную только для него зависимость изменения относительного объема набухшего полимера от концентрации. Успешнее всего метод оптической микрометрии реализуется в водных или водно-органических средах; можно анализировать не только растворы одного соединения, но растворы смесей [6]. В некоторых случаях требуется более высокая чувствительность метода. Применение цифровой микрофотографии, при условии, что гранулы имеют сферическую или эллипсоидную форму, источник излучения обладает достаточной мощностью, а фоторегистрирующий элемент имеет хорошую разрешающую способность, позволяет с высокой точностью контролировать изменение объема гранул

непосредственно в анализируемом растворе [4, 6, 7]. Предложено рассматривать кинетические кривые, полученные МОМ экспериментально с применением цифровой видеосъемки, в качестве данных, необходимых для проведения математического расчета, согласно которому можно вывести равновесные значения относительного объема гранулы в растворе, найти время установления равновесия, а также описать ход кинетических кривых для растворов конкретного соединения при разных концентрациях [7]. На основе особенностей таких кинетических кривых и проводят качественный и количественный анализ. Очень важно правильно математически описать начальный участок кинетической кривой на основе данных по набуханию гранулы (где изменения объема происходят наиболее быстро). Для этого необходимо фиксировать сферическую гранулу сшитого ПВС внутри измерительной ячейки, что возможно благодаря магнитным силам. Для этого внутри гранулы ПВС можно предварительно осадить наночастицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), обладающие магнитными свойствами [8]. Ранее нами были выбраны оптимальные условия осаждения и формирования структуры магнетита внутри пленки ПВС [9]. Целью данной работы является получение композитного материала "сшитый ПВС- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ " в гранулированном виде и применение данных гранул с целью повышения точности метода оптической микрометрии для определения концентраций алифатических кислот, их солей и некоторых сахаров.

### **Методика исследования**

**Синтез гранулированного композита ПВС-магнетит методом соосаждения.** Для синтеза сшитого полимерного композита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПВС использовали следующие реагенты: сферические гранулы ПВС марки 18/11, полученные по методике [10]; сухие препараты  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации "ч.д.а." и "ч", соответственно. Готовили насыщенный раствор смеси солей Fe(II) и Fe(III) (2:1) в 50 мл деионизованной воды при 70 °С, постоянно перемешивая [8, 11].

Приготовленный раствор заливали в чашку Петри, отбирали 1,5-2 мл суспензии гранул ПВС и помещали в ту же чашку, оставляли приготовленный раствор на 2,5 часа для установления равновесия (насыщения гранул раствором солей железа). Затем помещали чашку Петри с раствором в атмосферу 25%-ного аммиака в эксикатор на 48 ч; после окончания осаждения  $Fe_3O_4$  внутри гранул ПВС многократно промывали полученные гранулы деионизованной водой до прозрачности окружающего раствора. Отмытые гранулы перед использованием хранили в бюксе с деионизованной водой.

*Измерение объема гранул в анализируемых растворах методом оптической микрометрии.* Использовали полученные гранулы для изучения кинетики изменения степени набухания методом оптической микрометрии в 0,2 – 1 М растворах: алифатических кислот – уксусной  $CH_3COOH$ , пропионовой  $C_2H_5COOH$ , масляной (бутановой)  $C_3H_7COOH$ , валериановой (пентановой)  $C_4H_9COOH$ , янтарной  $C_2H_4(COOH)_2$ ; натриевых солей кислот – ацетата  $CH_3COONa$ , пропионата  $C_2H_5COONa$ , бутаноата  $C_3H_5COONa$ , пентаноата  $C_4H_9COONa$  и сукцината  $C_2H_4(COONa)_2$ ; сахаров – глюкозы, фруктозы и сахарозы. Все реактивы имели квалификацию не ниже "х.ч."

Установка для измерений состояла из оптического микроскопа "Ernst Leitz Wetzlar" (Германия), источника света, планшета с ячейками, магнита под планшетом, цифровой видеокамеры (разрешение 1280x960 пикселей) в светозащитном кожухе, подсоединенной к персональному компьютеру с пакетом программ для регистрации и обработки цифровых фотографий.

Гранулу ПВС с магнетитом внутри, набухшую в деионизованной воде, переносили в ячейку планшета с деионизованной водой и накрывали покровным стеклом. Фокусировали микроскоп на гранулу таким образом, чтобы резкость изображения была как можно более высокой, и регистрировали фотографию гранулы для вычисления первоначального

объема гранулы ( $V_0$ ). Удаляли воду из ячейки и наливали исследуемый раствор, накрывали ячейку покровным стеклом, при необходимости регулировали фокусировку микроскопа и включали фотосъемку с заданной периодичностью регистрации фотографий. Данные обрабатывали в программе "Grain\_Size\_Treatment\_10\_1" по методу поиска граничных точек изображения [7]. Текстовый файл, содержащий отчет с результатами обработки экспериментальных данных (величины радиусов гранулы по трем направлениям в пикселях, объёмы гранулы от времени - в кубических пикселях, величины относительного объема гранулы ( $V_i/V_0$ ), где  $V_0$  – первоначальный объём гранулы, а  $V_i$  – объём гранулы в определенный момент времени) загружали в программу "Polymer\_swelling\_kinetics 5.1" [7, 12]. Программа позволяет строить экспериментальные кривые, подобрать коэффициенты к системе уравнений, описывающих кинетику набухания полимера, а также определять концентрацию исследованного раствора по кинетическим кривым.

### **Экспериментальная часть**

**Оптимизация условий осаждения магнетита внутри гранул ПВХ.** Полимерный композит ПВХ- $Fe_3O_4$ . можно синтезировать по нескольким схемам. В качестве основной схемы выбрали способ получения наночастиц  $Fe_3O_4$ , ранее проверенный на примере пленок ПВХ [9]. Варьировали концентрацию ПВХ18/11 в деионизованной воде – 3, 5, 7 и 10 масс. %, а также концентрацию ионов железа по отношению к массе полимера – 30, 45, 60 и 90 %. Таким образом, получали прекурсоры с различным соотношением составляющих компонентов композита. При более высокой концентрации солей железа по отношению к массе ПВХ получали гранулы композита, более насыщенные магнетитом, с наиболее выраженными магнитными свойствами, что удобно при фиксации гранулы в измерительной ячейке с помощью магнита. В качестве среды для осаждения железа (II) и (III) в объеме полимерных гранул можно использовать 25%-ный водные растворы

$\text{NH}_3$  или  $\text{NaOH}$ . Использование аммиака в качестве реакционной среды сужает распределение частиц магнетита по размерам в связи с более равномерным распределением паров  $\text{NH}_3$  по всему объему прекурсора, в результате чего магнетит образует наиболее регулярную структуру внутри ПВС [9, 11]. Также в качестве реакционной среды может использоваться гидразин как носитель паров аммиака.

**Влияние природы алифатических кислот на кинетику набухания гранул композита ПВС- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .** Алифатические кислоты являются слабыми, их  $pK_a$  составляет около 4,8: уксусная кислота – 4,76, пропионовая – 4,87, бутановая – 4,83, пентановая – 4,82 [13]. Янтарная кислота по первой ступени сильнее ( $pK_{a1}$  4,21,  $pK_{a2}$  5,63). Степень диссоциации этих кислот даже в таком полярном растворителе, как вода, обычно не выше 5-10 %. Кислоты проявляют себя в водном растворе, как слабые электролиты. Исследовали кинетику набухания гранул композита в 1,0 М растворах кислот. Радиус сферических гранул композита, набухших в деионизованной воде, составлял от 0,31 до 0,43 мм. Все эксперименты проводили не менее 3-х раз для получения воспроизводимых результатов.

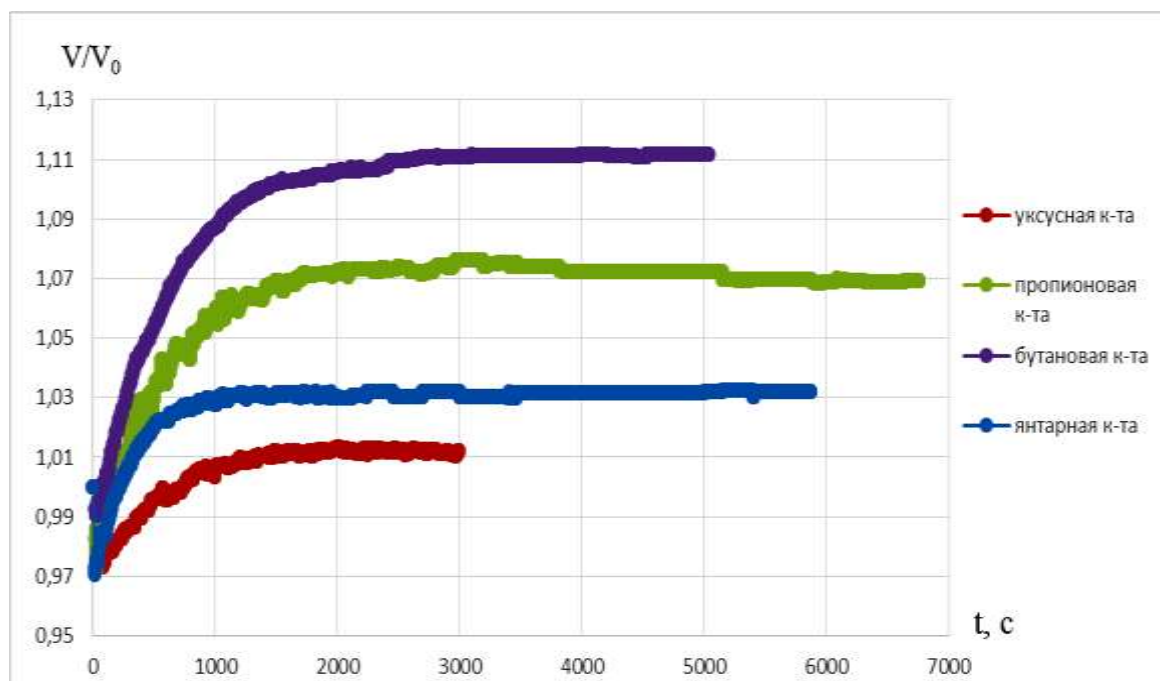


Рис. 1 – Кинетика набухания гранул композита "ПВС- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ " в растворах алифатических кислот с концентрацией 1,0 М



Полученные кинетические кривые представлены на рис. 1. Для пентановой кислоты кривая не представлена, так как ее 1 М раствор быстро расслаивался вследствие значительной гидрофобности кислоты. Величина равновесного относительного объема гранул увеличивается для ряда исследованных алифатических кислот с увеличением числа углеродных атомов. Однако, степень набухания гранул не является существенной, поскольку наибольшее отклонение от исходного состояния (для бутановой кислоты) составляет всего 11 % от начального размера гранул. Кислоты выбранного ряда имеют приблизительно равные значения  $pK_a$  (около 4,8), значит, в данном случае различия кинетических кривых практически не зависят от кислотности. Вероятно, увеличение степени набухания гранул в гомологическом ряду кислот связано с тем, что неполярная часть кислоты (углеводородный радикал) вслед за карбоксильной группой, способной образовывать водородную связь с гидроксильной группой ПВС, проникает внутрь гранулы. Вследствие гидрофобной природы и большего размера, углеводородный радикал  $C_4H_9$  способствует разрыву водородных связей между гидроксильными группами и созданию большего напряжения ковалентных сшивок, что приводит к увеличению расстояния между полимерными цепями, и, соответственно, к большему увеличению размера гранул. В растворе уксусной кислоты активность воды меньше, чем в растворах последующих представителей гомологического ряда алифатических кислот. В связи с этим, согласно изотерме сорбции, гидроксильные группы ПВС более обеднены "связанной" водой, что обусловлено большей полярностью карбоксильной группы молекулы кислоты по сравнению с гидроксильной группой в составе ПВС. Кроме того, некоторая часть молекул уксусной кислоты располагается в пространстве между полимерными цепями, образуя водородные связи с гидроксильными группами; молекулы находятся там в форме ассоциатов. Процесс образования гидратной "шубы" вокруг молекул уксусной, пропионовой и

бутановой кислот за счет молекул воды пригидроксильного слоя ПВС более вероятен, чем проникновение ассоциата между цепями полимера. Итак, степень набухания гранул увеличивается от уксусной к бутановой кислоте.

С увеличением числа карбоксильных групп в молекуле кислоты степень набухания полимерного геля уменьшается: так, равновесный относительный объем набухшей гранулы в растворе бутановой кислоты больше, чем в растворе янтарной кислоты той же концентрации. Число углеродных атомов у этих кислот одинаково, поэтому вклад длины углеводородного радикала, вероятно, одинаков. Вместе с тем, уксусная и янтарная кислоты в водных растворах преимущественно содержатся в молекулярной форме, из-за чего увеличивается вероятность образования водородных связей с участием недиссоциированных карбоксильных групп кислот и гидроксильных групп ПВС. Кинетика набухания уксусной и янтарной кислот отличается незначительно (рис. 1), т.к. молекулу янтарной кислоты в первом приближении можно рассматривать как систему, состоящую из двух молекул уксусной кислоты. Молекулы янтарной кислоты, находясь между полимерными цепями, не просто увеличивают расстояние между ними, заполняя пространство, а взаимодействуют с гидроксильными группами полимера и образуют своеобразную сшивку с ОН-группами соседних цепей, стягивая их друг к другу. Незначительное отличие в ходе кинетических кривых и значениях равновесной степени набухания, скорее всего, обусловлено большей способностью уксусной кислоты обеднять пригидроксильный гидратированный слой ПВС вследствие ориентации вокруг себя молекул воды, что приводит к уменьшению активности воды и, следовательно, к сокращению расстояния между полимерными цепями.

***Влияние природы и концентрации натриевых солей алифатических кислот на кинетику набухания гранул композита.*** Натриевые соли алифатических кислот растворимы лучше, чем сами кислоты: так, для  $C_4H_9COONa$  можно приготовить 1 М раствор (в отличие от пентановой

кислоты). При увеличении концентрации раствора соли величина равновесного относительного объёма полимерного геля уменьшается (рис. 2). Кинетические кривые, полученные для растворов ацетата натрия, не имеют экстремума. В отличие от ацетата, остальные натриевые соли алифатических кислот имеют экстремум на начальном участке кинетической кривой – так, на рис. 2 приведены примеры кинетических кривых для  $C_2H_5COONa$  и  $C_4H_9COONa$ . Причины появления экстремумов на начальных участках кинетических кривых, возможно, обусловлены разницей плотности и вязкости контактирующих растворов: вода – внутри гранулы, раствор соли – вне. Вода, будучи менее вязкой и имея большую плотность, чем раствор соли (кроме раствора  $CH_3COONa$ ), плотность которого больше воды), покидает объём гранулы под действием градиента химических потенциалов быстрее по сравнению со скоростью проникновения раствора соли внутрь гранулы. Это приводит к сжатию гранулы на начальном этапе эксперимента и, соответственно, к образованию экстремума на кинетической кривой.

При увеличении концентрации раствора величина равновесного относительного объёма увеличивается; экстремум на начальном участке кривой также зависит от концентрации – чем больше концентрация, тем значительнее экстремум (рис. 2). С увеличением концентрации растворов время установления равновесия для ацетата изменяется мало: в диапазоне концентраций 0,2–1 М, состояние равновесия достигается в среднем за 1500 с. При переходе от ацетата к пентаноату натрия требуется большее время для установления равновесия "гранула-раствор", причем с увеличением концентрации  $C_4H_9COONa$  скорость прихода системы к состоянию равновесия уменьшается наиболее существенно (рис. 2). Интересно отметить, что степень набухания гранул композита в 1 М  $C_4H_9COONa$ , в отличие от всех остальных исследованных систем, становится больше, чем была исходно в воде.

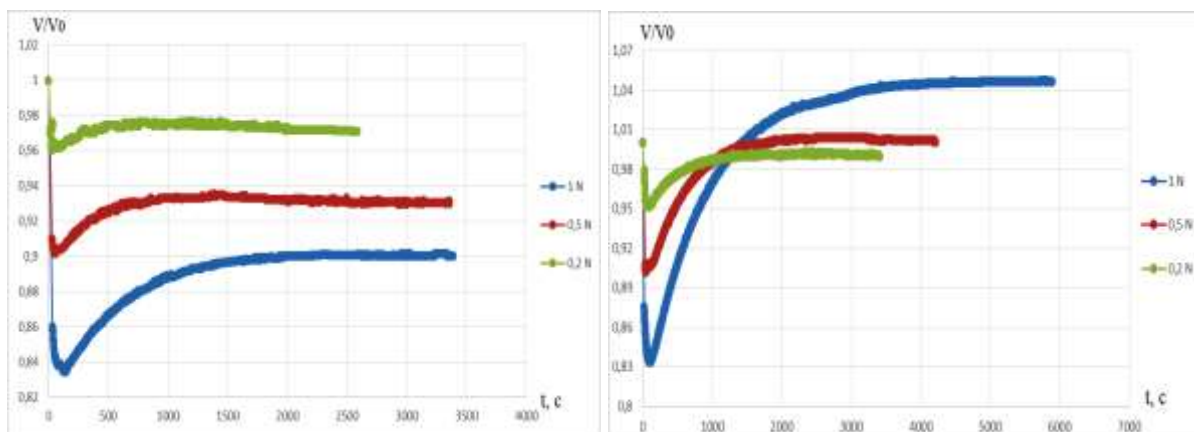


Рис. 2 – Кинетика набухания гранул композита в растворах  $C_2H_5COONa$  и  $C_4H_9COONa$  различных концентраций

Изменение степени набухания гранулы в 0,2 М растворе ацетата натрия оказывается более значительным, чем в 1,0 М растворе уксусной кислоты; примерно такое же соотношение сохраняется и для других кислот и их солей. Благодаря большей степени набухания гранул композита, определение концентрации натриевых солей алифатических кислот методом оптической микрометрии будет более эффективно.

По экспериментальным кинетическим данным рассчитывали кинетические коэффициенты, которые были использованы для построения 3D-поверхностей. Эти поверхности служат массивом данных, описывающим кинетику набухания гранул "ПВС-магнетит", с их помощью можно найти неизвестную концентрацию раствора, зная лишь значение относительного объема набухшей гранулы в данном растворе в определенный момент времени. Построение кинетических поверхностей и расчет концентраций по ним будут рассмотрены в отдельной статье.

**Влияние природы и концентрации растворов сахаров.** При проведении данной серии экспериментов были исследованы растворы глюкозы, фруктозы и сахарозы с концентрациями 0,10, 0,50, 1,00 и 2,00 моль/л. Как и в предыдущих случаях, были построены экспериментальные кривые зависимости относительной степени набухания ( $V/V_0$ ) гранул от времени (рис. 3). Кинетические кривые имеют экстремум на начальном

участке, время установления равновесия для растворов глюкозы и фруктозы составляет больше 2000 с, в 1,5–2 раза увеличиваясь для 2 М растворов. Для 0,10–1 М растворов сахарозы время установления выше (более 2500 с), а при переходе к 2 М раствору увеличивается более чем в 3,5–4 раза. В целом кинетические кривые глюкозы и фруктозы практически не различаются, экстремум для 0,10–0,50 М растворов моносахаридов выражен слабо; кривые для сахарозы имеют заметные отличия. Таким образом, с использованием гранул на основе ПВС можно отличить сахарозу от моносахаридов, а глюкоза и фруктоза между собой не различимы. Вероятно, использование композитных гранул на основе более чувствительного к набуханию полимера (например, полиакриламида) позволит в дальнейшем решить эту задачу.

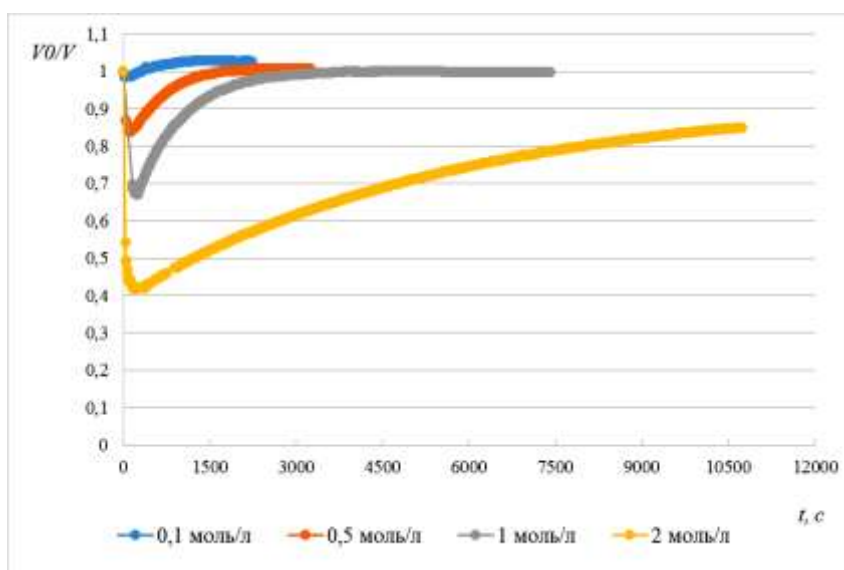


Рис. 3 – Кинетика набухания гранул композита в 0,10 – 2 М растворах сахарозы

### Выводы

Таким образом, предложен подход для определения концентраций растворов алифатических кислот и их натриевых солей методом оптической микрометрии с использованием гранул композита ПВС-магнетит. Подход основан на индивидуальности кинетических кривых набухания гранул в зависимости от природы аналита. Поскольку начальный участок

кинетической кривой является наиболее характерным и важным, в гранулы ПВС был введен магнетит для надежного фиксирования гранулы магнитом на этом этапе измерений. Такой прием повышает точность анализа, улучшая условия получения начальных участков кинетических кривых и их воспроизводимость. Предложенный подход позволяет различать сахарозу и глюкозу/фруктозу, однако для определения моносахаридов необходимо использовать более чувствительный к изменению относительного объема полимер (полиакриламид).

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00397).*

#### Литература

1. Фриман Д.Х. Изучение ионообменных систем с помощью микроскопии. // В кн.: Ионный обмен. под ред. Я. Маринского. М.: Мир, 1968. С. 565.
2. Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. Определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 10. С. 1028.
3. Кудухова И.Г., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Ферапонтов Н.Б. Новый способ контроля содержания воды в водно-спиртовых смесях, основанный на микрофотографическом измерении эффектов набухания полимерных гранул // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 5. С. 759.
4. Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г., Гагарин А.Н., Герасимчук В.В., Пушкарева И.В. Влияние свойств полимеров на условия их набухания в воде и в водных растворах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т.14. № 5. С. 795.
5. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Браудо Е.Е. К определению понятия "полимерный гель" // Высокомол. соед. 2008. Т. 50. № 7. С. 1397.

6. Бабаян И.И., Токмачев М.Г., Иванов А.В., Ферапонтов Н.Б. Применение гранул сшитого поливинилового спирта для определения состава растворов смесей электролитов // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 634.

7. Tokmachev M.G., Ferapontov N.B., Gagarin A.N. Analysis of the swelling or shrinking kinetics of crosslinked hydrophilic polymers by mathematical modeling // J. Math. Chem. 2017. V.55. P. 142.

8. Martinez-Mera I., Espinosa M.E., Perez-Hernandez R., Arenas-Alatorre J. Synthesis of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles without surfactants at room temperature. // J. Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4447.

9. Иванов А.В., Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Алов Н.В., Смирнова М.А., Тиханова О.А. Метаматериалы на основе поливинилового спирта с частицами металлов или их оксидов: синтез и исследование недеструктивными физическими методами анализа // Химическая технология. 2019. Т. 20. № 7 (в печати).

10. Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А. Гидрофильные носители на основе поливинилового спирта для иммобилизации ферментов // Биоорганическая химия. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728.

11. Костишин В.Г., Нуриев А.В., Остафийчук Б.К., Мокляк В.В. Мессбауэровские исследования магнитных полимерных нанокомпозитов на основе магнетита и поливинилового спирта. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2013. № 4. С. 24.

12. Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б., Тробов Х.Т., Гавлина О.Т. Моделирование кинетики набухания гелей гидрофильных полимеров // УЗФФ Московского университета. 2018. № 5. С. 1850303-1.

13. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. // Special publication № 25. London: The Chemical Society, 1971. 866 p.

УДК 544.4, 547-311

**Использование методов термического анализа для исследования процесса и продуктов микрофазового разделения в системах на основе термореактивных олигомеров**

Хасков М.А.<sup>1</sup>; Мельников Д.А.<sup>2</sup>;

Гуляев А.И.<sup>1</sup>; Дементьева Л.А.<sup>1</sup>

khaskov@mail.ru

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

<sup>2</sup>ООО «Новые трубные технологии»

**Аннотация:**

В работе рассмотрено использование методов термического анализа при исследовании процессов и продуктов микрофазового разделения в системах на основе термореактивных олигомеров. Рассмотрено определение начала микрофазового разделения, в частности, частотно зависимыми методами, например, дифференциальной сканирующей калориметрии с температурной модуляцией (ТМ-ДСК) и диэлектрическим анализом. Рассмотрено определения процессов гелеобразования и витрификации, являющихся окончанием формирования основной структуры в процессе микрофазового разделения. В качестве методов определения времени гелеобразования и витрификации рассмотрены методы, фиксирующие изменения вязко-эластичных и релаксационных свойств полимерной матрицы, такие как динамический механический анализ (ДМА), реологический анализ, ТМ-ДСК и другие. Для исследования продуктов, полученных на основе микрофазового разделения, рассмотрены методы ДСК и ДМА для обнаружения и полуколичественной оценке образуемых фаз, и методы термопорометрии для исследования их пористой структуры.

**Ключевые слова:**

термический анализ; микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией; дифференциальная калориметрия с температурной модуляцией; диэлектрический анализ; динамический механический анализ; термопорометрия.



## **Введение**

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят широчайшее применение в различных отраслях промышленности и технологии, причем ПКМ могут выступать как в виде конечных изделий [1], так и в виде прекурсоров для получения других типов композиционных материалов с температурой и условиями эксплуатации, существенно превышающими условия эксплуатации «классических» ПКМ [2]. Например, ПКМ могут быть использованы для получения углерод-углеродных композиционных материалов, используемых, в том числе, и в качестве тепловой защиты летательных аппаратов многоразового использования [3]. ПКМ могут выступать прекурсорами [4] для керамоматричных композиционных материалов (ККМ), используемых как конструкционные материалы в условиях высоких температур, окислительной среды и частых теплосмен, например, в продуктах сгорания топлива.

При этом в случаях использования ПКМ как в качестве конечных изделий, так и в качестве прекурсоров для получения других типов композиционных материалов, существенным фактором, определяющих их конечные эксплуатационные свойства, может выступать их структура, получаемая на стадии полимеризации (поликонденсации) термореактивного связующего ПКМ. Например, структура, получаемая на стадии отверждения ПКМ, может определять такие его характеристики как ударная вязкость или трещиностойкость. Структура, получаемая на стадии отверждения термореактивного связующего, также может определять такие характеристики как параметры массопереноса (пористость, проницаемость и т.д.), что является важным при получении ККМ методом реактивной инфильтрации расплавом продуктов пиролиза ПКМ.

Одним из удобных методов управления структурой отвержденной полимерной матрицы является микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией (МРИП), которое может наблюдаться в бинарных смесях,

одним компонентом их которых выступает термореактивный олигомер, а другим компонентом условно инертное соединение, например, термопластичный модификатор для повышения ударной вязкости в ПКМ или низкомолекулярная добавка для развития пористой структуры пиролизата ПКМ [5].

В этой связи изучение как самих процессов МРИП, так и конечных и промежуточных продуктов в системах, в которых наблюдается микрофазовое разделение, является важной и актуальной задачей в ключе создания новых материалов с заданными физико-химическими и физико-механическими свойствами.

### **Материалы и методы**

В качестве исходных модельных систем использовали связующее на основе эпоксидной смолы, аминного отвердителя и полисульфона, а также связующее на основе резольной фенолформальдегидной смолы и этиленгликоля и паратолуолсульфохлорида в качестве порообразующей добавки и катализатора низкотемпературной поликонденсации резольной смолы, соответственно.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) в динамической атмосфере азота (80 мл/мин) или аргона (80 мл/мин). Дифференциальную сканирующую калориметрию в тиглях высокого давления, а также термогравиметрию проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter в атмосфере аргона (150 мл/мин). Время гелеобразования определяли с использованием термомеханического анализатора TMA 402 F1 Hyperion (Netzsch, Германия) в динамическо-механическом режиме и с использованием гель-таймера GelNorm (Gel Instruments, Швейцария). Диэлектрический анализ проводили на приборе DEA 288/2 Epsilon (Netzsch, Германия) с использованием датчика с гребенчатым электродом IDEX 115. Микроструктуру образцов исследовали

на оптическом микроскопе Olympus BX51 (Olympus, Япония) и на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 (Carl Zeiss, Великобритания).

### **Результаты**

Для представления процесса отверждения термореактивного компонента связующего удобно использовать так называемую ТВП-диаграмму или диаграмму «Температура-Время-Превращение», на которой отложены такие важные параметры как гелеобразование, витрификация, доотверждение и разложение [6]. В случае наличия в системе микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, на диаграмме также могут быть области начала процессов МРИП, при этом стоит отметить, что окончанием формирования основной структуры за счет процессов МРИП могут быть процессы гелеобразования или витрификации.

Как известно, микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией и получаемые вследствие МРИП структуры определяются термодинамическими, кинетическими и эластическими факторами [5], поэтому структура и свойства продуктов будут определяться такими факторами как химическая природа компонентов, параметра массопереноса, кинетика отверждения термореактивной составляющей и др.

Известно, что температура, при которой происходит полимеризация, сопровождаемая микрофазовым разделением, определяет размеры доменов разделяющихся фаз, т.е. температура влияет на интенсивность сегрегации [7]. Таким образом, температура МРИП может влиять на структуру и, при прямой зависимости свойств от структуры, на физико-химические и физико-механические свойства отвержденной полимерной матрицы. В этой связи определение температурно-временных параметров начала процессов МРИП является одной из важнейших задач. В случае выделения фаз с температурой стеклования выше, чем температура синтеза, например, как в случае модификации эпоксидных смол полисульфонами или другими термопластами с относительно высокой температурой стеклования, начало

процессов микрофазового разделения можно зафиксировать с помощью частотно-зависимых методов термического анализа, чувствительных к изменению времени релаксации полимерной матрицы. В качестве таких методов могут выступать, например, дифференциальная сканирующая калориметрия с температурной модуляцией [8], диэлектрический анализ и др. Так на рисунке 1 представлены кривые ДСК с температурной модуляцией, на которых по локальному уменьшению теплоемкости, следствие перехода выпадающей фазы полисульфона в стеклообразное состояние можно построить температурную зависимость времени начала процессов МРИП.

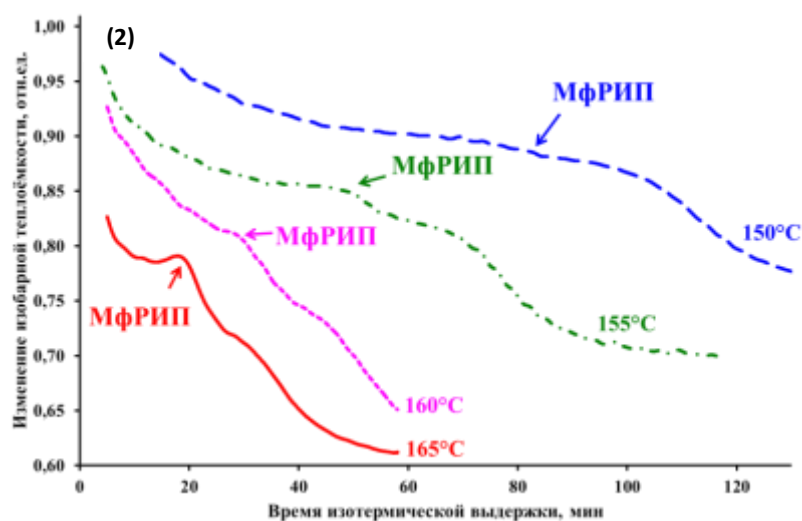


Рис. 1 – Пример регистрации начала микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, (МРИП) методом ТМ-ДСК

Как известно основная структурная морфология, образуемая в результате МРИП, формируется до процессов гелеобразования или существенного замедления подвижности полимерного остова, вследствие процессов витрификации [8]. Таким образом, для определения границ окончания процесса МРИП необходимо использовать методы, чувствительные к процессам гелеобразования или витрификации. Как известно, при гелеобразовании измеряемая вязкость асимптотически стремится к бесконечности (или максимально измеряемому значению), полимер переходит из вязко-текучего в вязко-эластичное состояние, что

сопровождается появлением упруго-механических свойств полимерной матрицы во временной шкале физического эксперимента. В этой связи для определения времени гелеобразования могут быть использованы методы, чувствительные как к изменению вязкостной составляющей свойств полимера в вязко-текучем состоянии, так и чувствительных к изменению упругой составляющей свойств полимера в вязко-эластичном состоянии. Например, для определения гелеобразования могут быть использованы измерения реологических свойств (гель-таймер [9], вискозиметр и т.д.), так и механических свойств (динамический механический анализ и т.д.), если предварительно показано, что наблюдаемый процесс не является витрификацией. На рис.2а представлен пример определения времени гелеобразования методом термомеханического анализа (ТМА) в режиме динамического механического анализа (ДМА). Для определения начала процесса витрификации могут быть использованы методы, чувствительные к изменению релаксационных свойств полимерной матрицы, например, методы ТМ-ДСК или диэлектрического анализа, так и измерения реологических и механических свойств, если предварительно показано, что фиксируемый процесс, не является гелеобразованием. В качестве примера определения начала витрификации на рис.2б представлена кривая ТМ-ДСК.

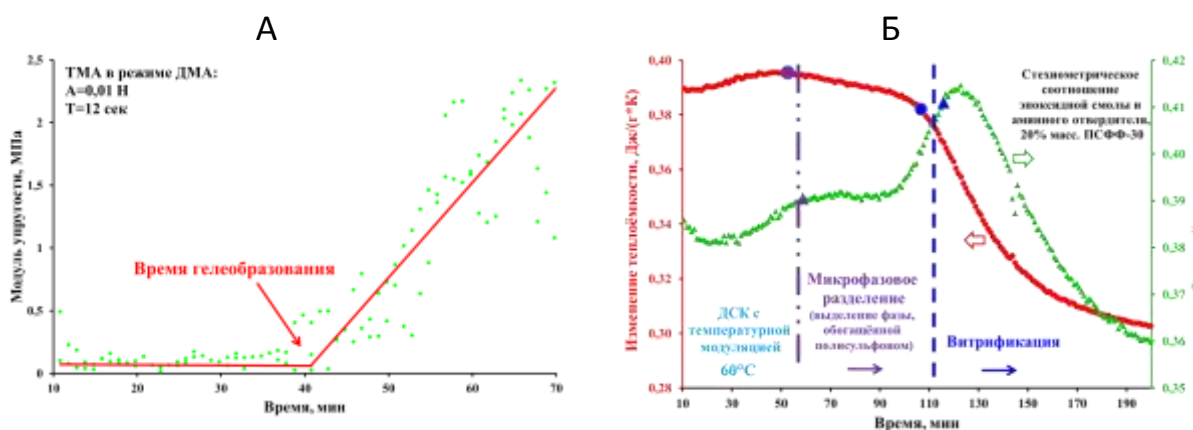


Рис. 2 – Пример регистрации процесса гелеобразования методом ТМА в режиме ДМА (А) и витрификации методом ТМ-ДСК (Б)

После определения границ микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, из результатов исследований с использованием методов

термического анализа также можно извлечь много важной информации и о конечных продуктах отверждения или продуктов их последующего пиролиза. Например, такие методы как ДСК и ДМА можно использовать для идентификации происходящего в системе МРИП, а также для полуколичественных оценок содержания выделяемых фаз.

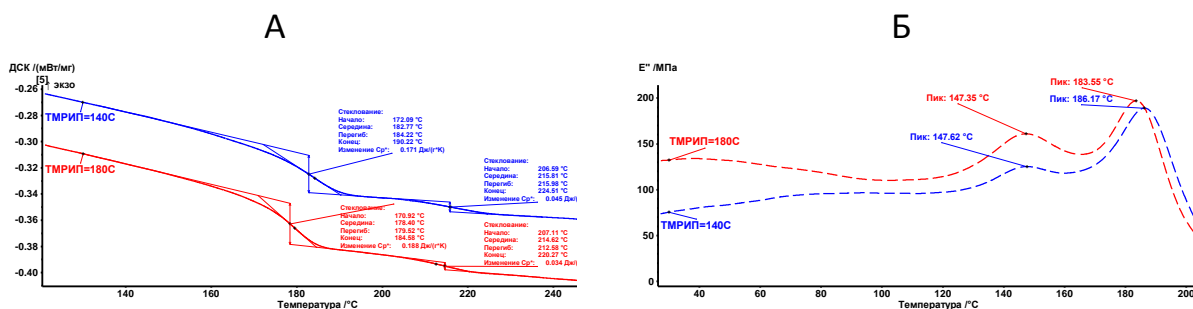


Рис. 3 – Пример регистрации различных фаз в продуктах МРИП методом ДСК (А) и методом ДМА (Б)

Методы термического анализа также могут быть использованы для косвенного определения устойчивости структур, образуемых в процессе микрофазового разделения. На рисунке 4 представлены кривые изменения плотности образцов, полученных на основании данных измерения линейной усадки методом ТМА и потери массы методом термогравиметрии [10].

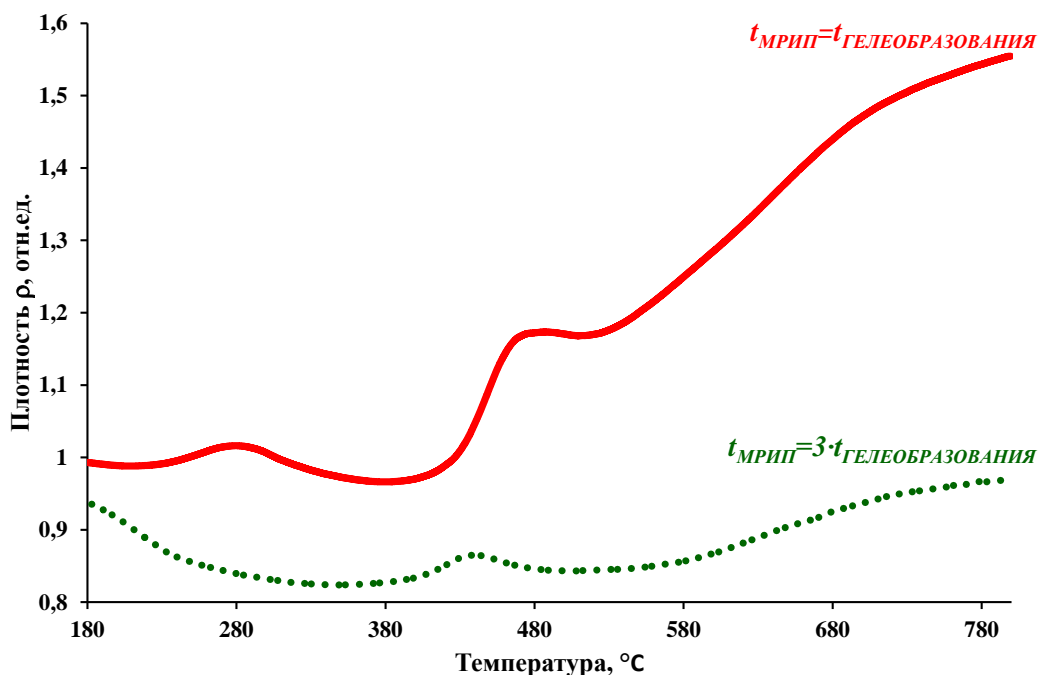


Рис. 4 – Кривые изменения плотности при пиролизе образцов, полученных при различных временах проведения процессов МРИП

Из рисунка 4 видно, что в случае использования недостаточного времени МРИП образуемая на стадии микрофазового разделения структура схлопывается, что сопровождается увеличением плотности. При времени МРИП в три раза больше, чем времени гелеобразования при данной температуре, сформированная на стадии МРИП структура сохраняется и пиролиз приводит только к локальным изменениям плотности, тогда как плотности до и после пиролиза практически равны.

Стоит отметить, что методы термического анализа позволяют более тщательно охарактеризовать структуру материала, полученного, в том числе, и на основе процессов микрофазового разделения, на наноуровне. Причем результаты термического анализа могут дополнять, а в некоторых случаях и уточнять данные других методов физико-химического анализа, например, электронной микроскопии. Так на рис. 5 показана микроструктура пиролизатов полученных после последовательных стадий МРИП, доотверждения и пиролиза порообразующей композиции на основе резольной смолы, этиленгликоля и пара-толуолсульфохлорида.

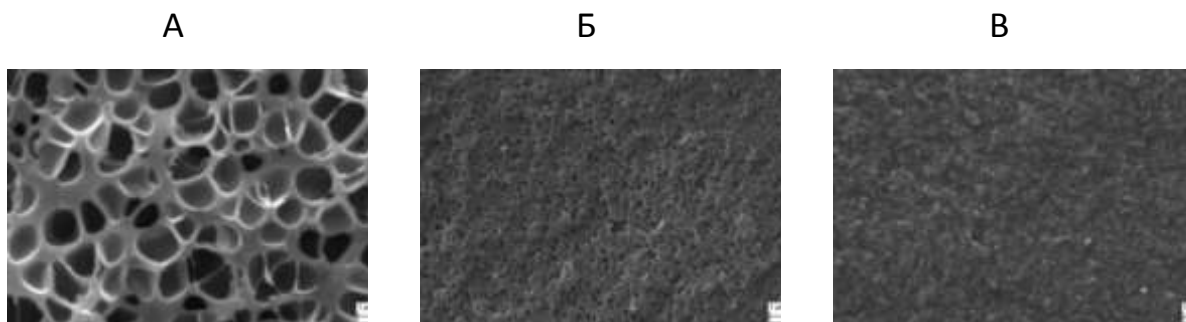


Рис. 5 – Микроструктура пиролизатов, полученных после стадии МРИП при различных температурах: А – 50°C, Б – 60°C, С – 70°C

Как видно из рис. 5 с увеличением температуры МРИП происходит уменьшение размера образуемых пор, образуемых после выделения вследствие МРИП в отдельную фазу этиленгликоля. С другой стороны при исследовании пористой структуры пиролизатов на наноуровне наблюдается противоположная картина. Так, при исследовании пористой структуры методом термопорометрии, основанном на уменьшении температуры

плавления находящегося в порах вещества с уменьшением размера пор, суммарный объем микро- (размеры пор ниже 2 нм) и мезопор (размеры пор от 2 нм до 50 нм) увеличивается с увеличением температуры МРИП (рис.6).

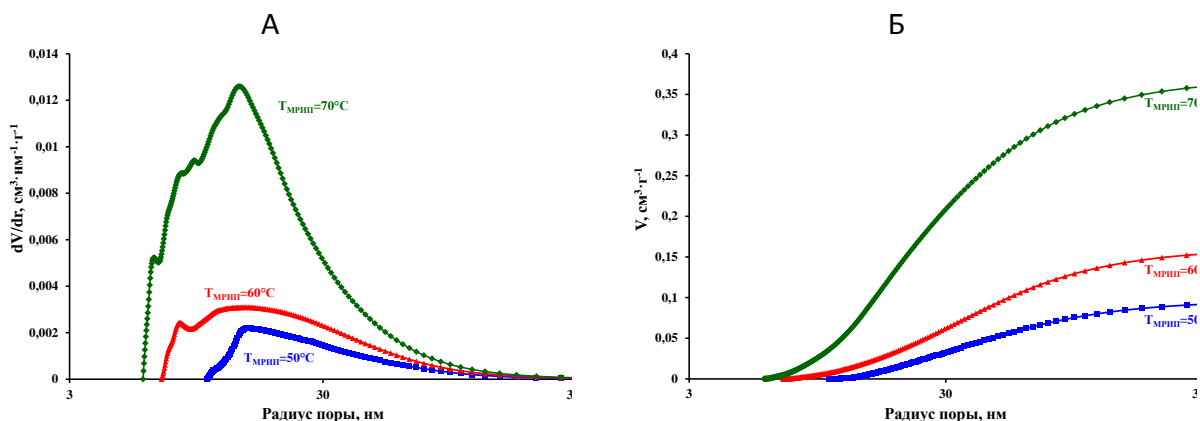


Рис. 6 – Дифференциальная (А) и интегральная (Б) кривые распределения пор по размерам пиролизатов, полученных после стадии МРИП при различных температурах: А –  $50^\circ\text{C}$ , Б –  $60^\circ\text{C}$ , С –  $70^\circ\text{C}$

## Заключение

В работе рассмотрено использование методов термического анализа при исследовании процессов и продуктов микрофазового разделения в системах на основе термореактивных олигомеров. Рассмотрено определение начала микрофазового разделения, в частности, частотно зависимыми методами, например, дифференциальной сканирующей калориметрии с температурной модуляцией (ТМ-ДСК) и диэлектрическим анализом. Рассмотрено определения процессов гелеобразования и витрификации, являющихся окончанием формирования основной структуры в процессе микрофазового разделения. В качестве методов определения времени гелеобразования и витрификации рассмотрены методы, фиксирующие изменения вязко-эластичных и релаксационных свойств полимерной матрицы, такие как динамический механический анализ (ДМА), реологический анализ, ТМ-ДСК и другие. Для исследования продуктов, полученных на основе микрофазового разделения, рассмотрены методы ДСК



и ДМА для обнаружения и полуколичественной оценке образуемых фаз, и методы термoporометрии для исследования их пористой структуры.

### **Благодарности**

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-01163.*

### **Литература**

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.

2. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevast'yanov V.G. Glass and ceramics based high-temperature composite materials for use in aviation technology //Glass and Ceramics, 2012. Vol.69. No.3-4. P.109–112.

3. Доспехи для "БУРАНА". Материалы и технологии ВИАМ для МКС "ЭНЕРГИЯ-БУРАН" /Под общ.ред. Е.Н. Каблова. М.: Фонд "Наука и жизнь", 2013. 128с.

4. Солнцев Ст.С., Денисова В.С., Розененкова В.А. Реакционное отверждение - новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов // Авиационная технология. 2017. №5. С.329–343.

5. Khaskov M.A., Gulyaev A.I., Sinyakov S.D., Ponomarenko S.A. The using of thermal analysis methods for study of pore formation in the system resol phenol-formaldehyde resin – Ethylene glycol –p-toluenesulfonyl chloride // Materials Chemistry and Physics.2019. V.233. P.236–241.

6. Khaskov M.A. The using of thermal analysis methods for the construction of isothermal transformation diagrams of thermosets // Polym. Sci. B. 2017. V.59. P.51–61.

7. Manzione L.T., Gillham J.K., McPherson C.A. Rubber-modified epoxies. I. Transitions and morphology // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V.26. P.889–905.
8. Swier S., Van Mele B. In situ monitoring of reaction-induced phase separation with modulated temperature DSC: comparison between high-Tg and low-Tg modifiers // Polymer. 2003. V.44. P.2689–2699.
9. Khaskov M.A. Some aspects of gel-point determination by the “GelNorm” gel-timer // Int.J.Plast.Res. 2019. Submitted to Journal.
10. Хасков М.А., Шестаков А.М., Синяков С.Д., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Зеленина И.В. Термокинетические исследования формирования углеродной матрицы - прекурсора для реактивной инфильтрации расплавом // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. № 11. С. 31–37.

УДК 621.791.37

## **Герметизация высокотемпературного электропровода**

Дровосеков С.П.<sup>1</sup>, к.т.н.; Смирнов Ю.Г.<sup>1</sup>; Лысенко О.В.<sup>1</sup>; Титова О.В.<sup>1</sup>;  
Юрченко О.С.<sup>1</sup>; Куликов В.А.<sup>1</sup>; Сериков А.С.<sup>1</sup>, к.х.н.; Горбоконин Н.В.<sup>1</sup>;  
Куликов А.А.<sup>1</sup>; Ордин Н.А.<sup>1</sup>

avva@ted.ch70.chel.su

<sup>1</sup>ФГУП «РФЯЦ–ВНИИТФ имени академ. Е.И. Забабахина», г. Снежинск

### ***Аннотация:***

*В статье представлены результаты отработки технологии изготовления высокотемпературного герметичного электропровода испытательной ячейки, сохраняющего герметичность при температуре 900 °С и перепаде давления 2 МПа, натекание не более  $1 \times 10^{-8}$  (м<sup>3</sup>·Па)/с. В качестве материала корпуса ячейки использовали сталь 15Х28, материал электродов – платинородиевый сплав. Керамический изолятор изготавливали из форстеритовой керамики. Для герметизации элементов применяли пайку с использованием стеклокерамического материала на основе MgO-SiO<sub>2</sub>-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Изготовленный электропровод успешно выдержал испытания избыточным давлением 2 МПа в течение двух часов при температуре 900 °С.*

### ***Ключевые слова:***

*платинородиевый электрод, форстеритовая керамика, пайка, высокотемпературный стеклоприпой.*

## Введение

Для исследования электрических характеристик композиционных, слоистых и др. материалов в условиях воздействия высокой температуры и избыточного давления разработан электроввод испытательной ячейки, обеспечивающий герметичность при температуре до  $900^{\circ}\text{C}$  в окислительной среде при давлении до 2 МПа. При этом обеспечена изоляция электродов электроввода от корпуса ячейки и друг от друга.

Схема испытательной ячейки приведена на рисунке 1.

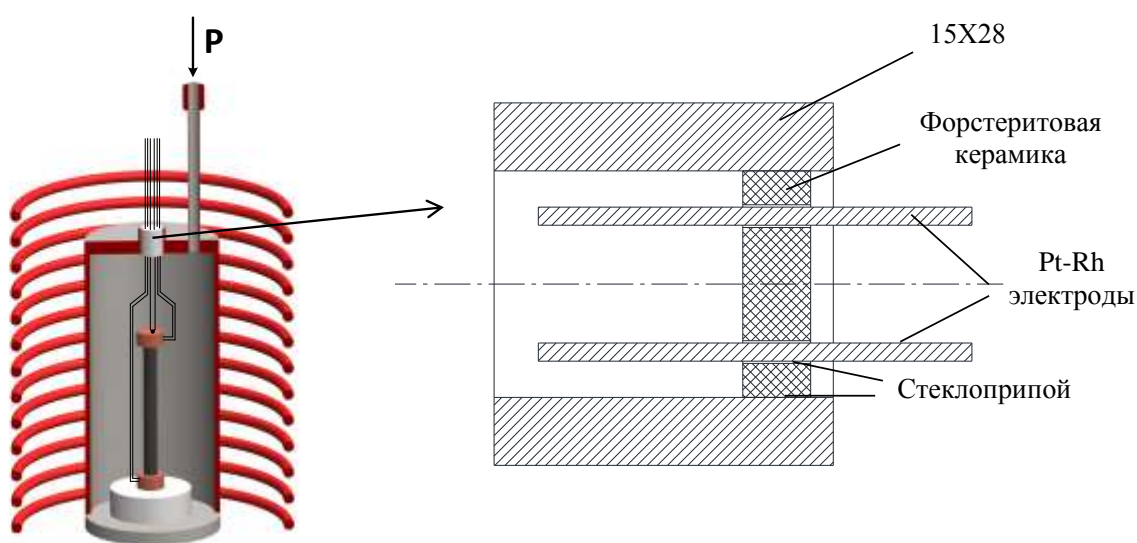


Рис. 1 – Схема испытательной ячейки и электроввода

Вышеизложенные технические требования по герметичности к конструкции электроввода обеспечены при помощи пайки. Температура плавления стеклоприпоев должна быть выше  $900^{\circ}\text{C}$  при сохранении прочности паяного шва и отсутствии взаимодействия припоя с электродами.

В таблице 1 приведены материалы, выбранные для изготовления электроввода, с учетом их согласуемости по коэффициенту линейного термического расширения (КЛТР) и сохраняющие прочностные характеристики при температуре  $900^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 1

Материалы, используемые в конструкции электропровода

Элемент электропровода	Материал	КЛТР, 1/°С
Корпус ячейки	Сталь 15Х28	$10,2 \dots 10,5 \cdot 10^{-6}$ [1]
Втулка	Форстеритовая керамика	$9,7 \cdot 10^{-6}$ *
Стеклоприпой	Система на основе SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-BaO	$9,7 \cdot 10^{-6}$ [2]
Электрод	Платинородиевый сплав	$9,7 \cdot 10^{-6}$ [3]

\*- данные авторов

Химический состав стеклоприпоя [2] приведен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав стеклоприпоя, вес. %

	SiO <sub>2</sub>	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Патент РФ №2144011 [2]	38,1-50,8	20-40	1,8-2,8	20,1-26,8

## Методы исследования

Структуру паяных швов и материала стеклоприпоя исследовали методом *рентгеноспектрального микроанализа* на микрошлифах при помощи электронного микроскопа с энергодисперсионной приставкой. Для проведения анализа на поверхность микрошлифов наносили токопроводящее углеродное покрытие.

## Результаты

1. Определение температурного режима и условий пайки стеклоприпоя

Определение температурного, временного режимов и условий пайки стеклоприпоя проводили в лабораторной вакуумной печи на образце цилиндрической формы диаметром 8 мм и высотой 12 мм, предварительно спеченном при 1000 °С в течение 1 ч, размещенном на керамической подложке.

В ходе эксперимента фиксировали температуры: начала плавления стеклоприпоя, его размягчения, и растекания образца по подложке. Внешний вид образцов при характерных температурах показан на рисунке 2.



а) - начало плавления, 1150 °С    б) – размягчение, 1250 °С    в) растекание, 1300 °С

Рис. 2 – Внешний вид образца стеклоприпой в процессе нагрева

Температура начала плавления составила 1150 °С, температура размягчения – 1250 °С, растекания – 1300 °С.

На основании полученных результатов определен режим пайки, электропровода: температура – от 1250 до 1300 °С, время – 2 мин.

Пайку электропровода проводили в среде инертного газа – аргона при нагреве токами высокой частоты (ТВЧ). Стеклоприпой в зону пайки размещали в виде мелкодисперсной крупки (менее 30 мкм).

## 2. Испытание на герметичность

Изготовленный электропровод испытывали на герметичность при температуре 900 °С, избыточном давлении аргона 2 МПа, в течение 2 часов в воздушной среде. Электропровод сохранил герметичность в условиях испытаний. Натекание электропровода до и после испытаний составляло  $1 \times 10^{-10}$  (м<sup>3</sup>·Па)/с.

## 3. Оценка химического взаимодействия электродов

Для оценки взаимодействия материала электродов (сплав Pt-Rh) и корпуса (15X28) с герметизирующим составом был выполнен рентгеноспектральный микроанализ на поперечном шлифе, изготовленном из электропровода.

Снимки паяных соединений сталь 15X28 - стеклоприпой-форстеритовая керамика и электрод Pt-Rh - стеклоприпой - форстеритовая керамика, а также линейные распределения характеристических рентгеновских излучений химических элементов поперек их границ

приведены на рисунках 3 и 4, соответственно. Установлено, что между соединяемыми деталями наблюдается четкая граница, химические соединения не образуются.

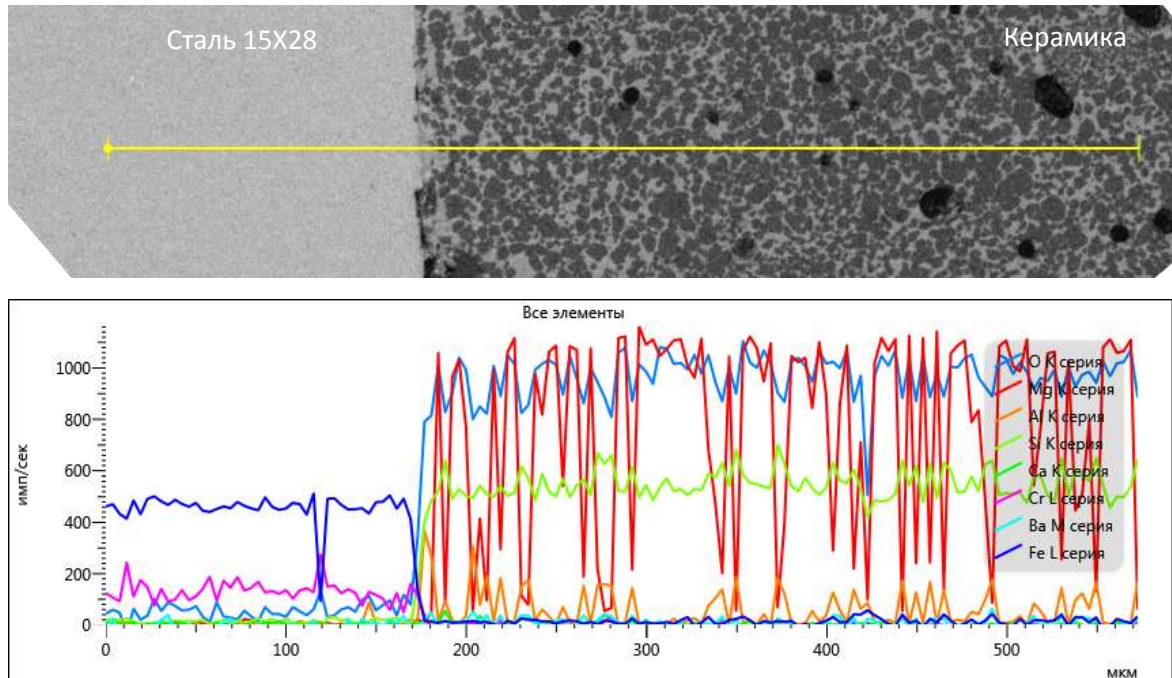


Рис. 4 – Снимок в отраженных электронах соединения сталь-форстерит и линейное распределение характеристических рентгеновских излучений химических элементов поперек их границы

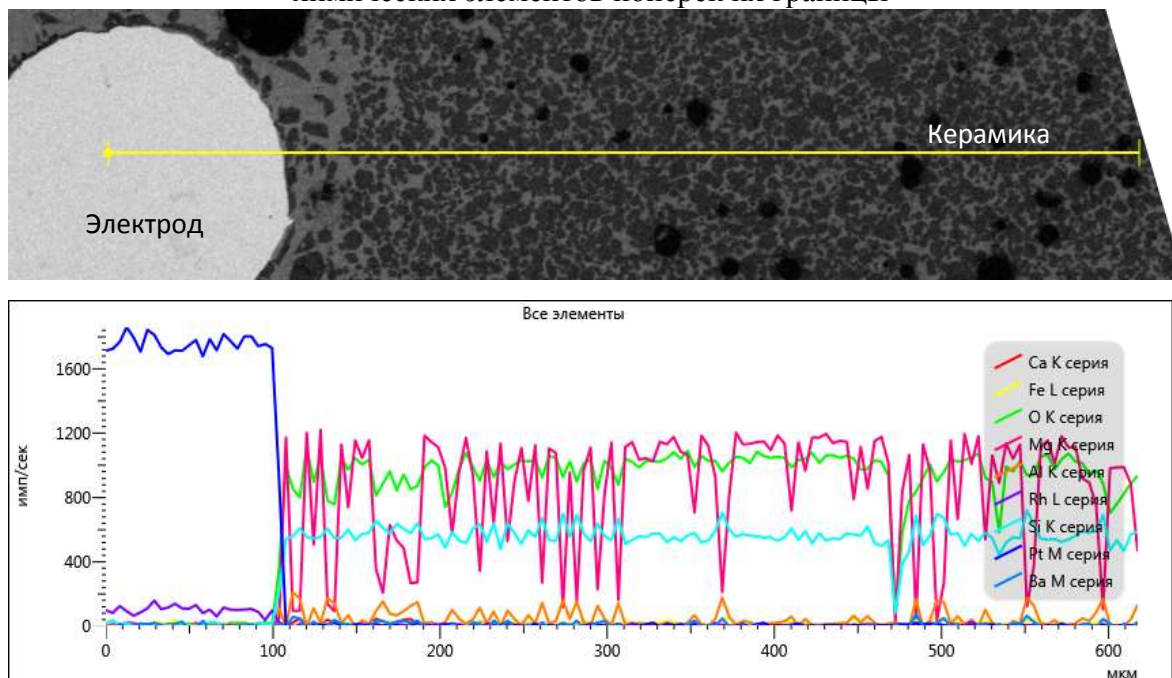


Рис. 5 – Снимок в отраженных электронах соединения электрод-форстерит и линейное распределение характеристических рентгеновских излучений химических элементов поперек их границы

### **Выводы**

Изготовленный по отработанной технологии электроввод успешно выдержал испытания давлением 2 МПа в течение двух часов при 900 °С. Стеклоприпой на основе оксидов  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-BaO}$  обеспечивает необходимые требования по герметичности и механической прочности.

### **Благодарность**

Авторы выражают благодарность Толмачеву Д.В. и Завьялову З.И. за проведение испытаний на герметичность.

### **Литература**

1. Масленков С.Б. Жаропрочные стали и сплавы. Справочное издание / С.Б. Масленков.– М.: Металлургия, 1983. – 192 с.
2. Стеклокерамический материал для соединения керамики на основе  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированной  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Пат.2144011, Россия МПК С04В37/00. Российский федеральный ядерный центр - Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики / Дровосеков С.П., Клещев Ю.Н., Куранов В.В., Попов И.В. № 97120160/03; Заявл. 05.12.1997; Опубл. 10.01.2000.
3. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. Металловедение платиновых металлов. – М.: «Металлургия», 1975. – 424 с.



УДК 519.626

## **Об одной оптимизационной задаче, возникающей при моделировании кристаллических структур<sup>1</sup>**

Албу А.Ф.<sup>1,2</sup>, д.ф.-м.н.; Зубов В.И.<sup>1,2</sup>, д.ф.-м.н.

alla.albu@mail.ru, zubov@ccas.ru

<sup>1</sup>*Вычислительный центр им. А.А. Дородницына Федерального исследовательского центра «Информатика и управление» Российской академии наук*

<sup>2</sup>*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)*

### ***Аннотация:***

*Работа посвящена вопросам, связанным с решением оптимизационных задач, возникающих при исследовании свойств новых материалов. Приводится алгоритм вычисления гессиана энергии группы атомов в том случае, когда эта энергия определяется с помощью потенциала Терсоффа.*

### ***Ключевые слова:***

*система атомов, потенциал Терсоффа, Гессиан.*

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№ 19-01-00666 А)

При описании и моделировании кристаллической структуры материала, характеризующейся химическим составом, геометрией и типом химической связи, используются потенциалы межатомного взаимодействия. Для описания свойств кристаллов с ковалентной связью (например, углерода, кремния, германия и др.) часто используется потенциал Терсоффа (см. [1]). Он является примером многочастичного потенциала, основанного на концепции порядка связей: сила связи между двумя атомами не постоянна, а зависит от локального окружения.

Одним из важных этапов моделирования кристаллической структуры исследуемого материала является оптимизация по координатам частиц, расставляющая частицы в положения, соответствующие минимуму суммарной потенциальной энергии рассматриваемой системы атомов. Для решения этой задачи часто используются градиентные методы оптимизации (см. [2], [3], [4]). На этом этапе возникает необходимость вычисления частных производных и гессиана энергии группы атомов по координатам атомов. В том случае, когда энергия определяется с помощью потенциала Терсоффа, вычисление указанных первых и вторых производных является крайне трудоемкой и непростой задачей.

Во-первых, как показали результаты проведенных исследований (см. [5]), использование метода конечных разностей не позволяет вычислять значения производных функции энергии с приемлемой точностью. Кроме того, в случае использования этого метода необходимо проводить исследования, связанные с выбором приращения рассматриваемых координат атомов на каждом этапе оптимизационной задачи.

Во-вторых, использование стандартных пакетов программ для вычисления вторых производных может быть связана с большими ограничениями на размерность задачи, и этот факт необходимо учитывать, когда фрагмент исследуемого материала содержит огромное количество атомов.

В настоящей работе для вычисления функции - энергии группы атомов строится специальный многошаговый процесс. Это позволяет существенно упростить и повысить надежность вычисления вторых производных функции энергии. На основе построенного многошагового процесса предложен алгоритм вычисления точных, аналитических значений гессiana рассматриваемой целевой функции.

Потенциал Терсоффа позволяет вычислять энергию связи группы атомов  $E$  по следующей формуле:

$$E = \sum_{i=1}^I \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^I V_{ij}, \quad V_{ij} = f_c(r_{ij})(V_R(r_{ij}) - b_{ij}V_A(r_{ij})),$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r < R - R_{cut} = R^-, \\ \frac{1}{2} \left( 1 - \sin \left( \frac{\pi(r - R)}{2R_{cut}} \right) \right), & R^- < r < R^+, \\ 0, & r > R + R_{cut} = R^+, \end{cases}$$

$$V_{ij}^R = V_R(r_{ij}) = \frac{D_e}{S-1} \exp(-\beta \sqrt{2S}(r_{ij} - r_e)), \quad V_{ij}^A = V_A(r_{ij}) = \frac{SD_e}{S-1} \exp\left(-\beta \sqrt{\frac{2}{S}}(r_{ij} - r_e)\right),$$

$$b_{ij} = \left(1 + (\gamma \zeta_{ij})^\eta\right)^{-\frac{1}{2\eta}}, \quad \zeta_{ij} = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i, j}}^I f_c(r_{ik}) g_{ijk} \omega_{ijk},$$

$$\omega_{ijk} = \exp(\lambda^3 \tau_{ijk}),$$

$$\tau_{ijk} = (r_{ij} - r_{ik})^3, \quad g_{ijk} = g(\theta_{ijk}) = 1 + \left(\frac{c}{d}\right)^2 - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2}.$$

Здесь  $I$  – количество атомов в рассматриваемой группе;  $r_{ij}$  – расстояния между атомами с номерами  $i$  и  $j$ ;  $\theta_{ijk}$  – угол, образованный векторами, соединяющими атом  $i$  с атомами  $j$  и  $k$  соответственно;  $R$  и  $R_{cut}$  – параметры, определяющиеся из полученных экспериментально геометрических характеристик вещества. Потенциал Терсоффа включает 10 параметров, специфичных для моделируемого вещества:  $D_e$ ,  $r_e$ ,  $\beta$ ,  $S$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ,

$\lambda, c, d, h$ . Расстояние между атомами с номерами  $i$  и  $j$  ( $i, j = \overline{1, I}$ )

определяется соотношением:  $r_{ij} = \sqrt{(x_{1i} - x_{1j})^2 + (x_{2i} - x_{2j})^2 + (x_{3i} - x_{3j})^2}$ ,

$(x_{1i}, x_{2i}, x_{3i})$  – координаты  $i$ -ого атома,  $\cos(\theta_{ijk}) = (r_{ij}^2 + r_{ik}^2 - r_{jk}^2) / (2r_{ij}r_{ik})$ .

Представим вычисление значения энергии системы (потенциал взаимодействия - потенциал Терсоффа) в виде многошагового процесса.

Пусть  $\bar{u}$  и  $\bar{z}$  – векторы, имеющие координаты:  $\bar{u}^T = [u_1, u_2, \dots, u_{10}]^T$ ,

$\bar{z}^T = [z_1, z_2, \dots, z_{17}]^T$ , где  $u_1 = D_e$ ,  $u_2 = r_e$ ,  $u_3 = \beta$ ,  $u_4 = S$ ,  $u_5 = \eta$ ,

$u_6 = \gamma$ ,  $u_7 = \lambda$ ,  $u_8 = c$ ,  $u_9 = d$ ,  $u_{10} = h$ .

Тогда

$$z_1 = \left\{ z_1^{ijk} = \sqrt{(x_{1i} - x_{1k})^2 + (x_{2i} - x_{2k})^2 + (x_{3i} - x_{3k})^2} \right\},$$

$$z_2 = \left\{ z_2^{ijk} = \sqrt{(x_{1j} - x_{1k})^2 + (x_{2j} - x_{2k})^2 + (x_{3j} - x_{3k})^2} \right\},$$

$$z_3 = \left\{ z_3^{ijk} = q_{ijk} = \frac{(z_{13}^{ij})^2 + (z_1^{ijk})^2 - (z_2^{ijk})^2}{2z_{13}^{ij}z_1^{ijk}} \right\},$$

$$z_4 = \left\{ z_4^{ijk} = f_c(z_1^{ijk}) \right\},$$

$$z_5 = \left\{ z_5^{ijk} = g_{ijk} = 1 + \left( \frac{u_8}{u_9} \right)^2 - \frac{(u_8)^2}{(u_9)^2 + (u_{10} - z_3^{ijk})^2} \right\},$$

$$z_6 = \left\{ z_6^{ijk} = \tau_{ijk} = (z_{13}^{ij} - z_1^{ijk})^3 \right\},$$

$$z_7 = \left\{ z_7^{ijk} = \omega_{ijk} = \exp((u_7)^3 z_6^{ijk}) \right\},$$

$$z_8 = \left\{ z_8^{ijk} = f_c(r_{ik}) g_{ijk} \omega_{ijk} = z_4^{ijk} z_5^{ijk} z_7^{ijk} \right\},$$

$$z_9 = \left\{ z_9^{ij} = \zeta_{ij} = \sum_{\substack{k=1, \\ k \neq i, j}}^I z_8^{ijk} \right\},$$

$$z_{10} = \left\{ z_{10}^{ij} = \gamma \zeta_{ij} = u_6 z_9^{ij} \right\},$$

$$z_{11} = \left\{ z_{11}^{ij} = (\gamma_{ij})^\eta = (z_{10}^{ij})^{u_5} \right\},$$

$$z_{12} = \left\{ z_{12}^{ij} = b_{ij} = \left(1 + z_{11}^{ij}\right)^{-\frac{1}{2u_5}} \right\},$$

$$z_{13} = \left\{ z_{13}^{ij} = \sqrt{(x_{1i} - x_{1j})^2 + (x_{2i} - x_{2j})^2 + (x_{3i} - x_{3j})^2} \right\},$$

$$z_{14} = \left\{ z_{14}^{ij} = V_{ij}^R = \frac{u_1}{u_4 - 1} \exp\left(-u_3 \sqrt{2u_4} (z_{13}^{ij} - u_2)\right) \right\},$$

$$z_{15} = \left\{ z_{15}^{ij} = V_{ij}^A = \frac{u_1 u_4}{u_4 - 1} \exp\left(-u_3 \sqrt{\frac{2}{u_4}} (z_{13}^{ij} - u_2)\right) \right\},$$

$$z_{16} = \left\{ z_{16}^{ij} = f_c(z_{13}^{ij}) \right\},$$

$$z_{17} = \left\{ z_{17}^{ij} = V_{ij} = z_{16}^{ij} (z_{14}^{ij} - z_{12}^{ij} z_{15}^{ij}) \right\},$$

$$(i = \overline{1, I}, j = \overline{i, I}, j \neq i, k = \overline{1, I}, k \neq i, j).$$

Таким образом, энергия системы атомов вычисляется по формуле

$$E = E(x_{11}, x_{21}, x_{31}^1, \dots, x_{1I}, x_{2I}, x_{3I}) = \sum_{i=1}^I \sum_{\substack{j=i \\ j \neq i}}^I z_{17}^{ij}. \text{ Отметим, что каждая компонента}$$

$z_{17}^{ij}$  состоит из множества других компонент.

Производные функции  $E$  по координатам атомов – это вектор,

$$\text{имеющий компоненты } \nabla E = \left( \frac{\partial E}{\partial x_{11}}, \frac{\partial E}{\partial x_{21}}, \frac{\partial E}{\partial x_{31}}, \dots, \frac{\partial E}{\partial x_{1I}}, \frac{\partial E}{\partial x_{2I}}, \frac{\partial E}{\partial x_{3I}} \right), \text{ а матрица}$$

$$\text{вторых производных имеет компоненты } \left\{ \frac{\partial^2 E}{\partial x_{lm} \partial x_{np}} \right\}, \quad l, n = \overline{1, 3}, \quad m, p = \overline{1, I}.$$

Для вычисления гессиана функции  $E$  возникает необходимость сглаживания функции  $f_c(r)$ . Функцию  $f_c(r)$  предлагается заменить следующей:

$$f_c(r) = \begin{cases} 0, & r \geq R^+, \\ 1, & r \leq R^-, \\ C \cdot (f_*)^{\varphi(r)}, & R \leq r < R^+, \\ C \cdot (2f_* - (f_*)^{\psi(r)}), & R^- < r \leq R, \end{cases} \quad \text{где } f_* = \exp(-1.5), \quad C = 1/(2f_*),$$

$$\varphi(r) = \frac{R_{cut}^2}{(r - R - R_{cut})^2}, \quad \psi(r) = \frac{R_{cut}^2}{(r - R + R_{cut})^2}.$$

Производная функции  $f_c(r)$  по  $r$  вычисляется по формуле:

$$\frac{df_c(r)}{dr} = \begin{cases} 0, & r \geq R^+, \\ 0, & r \leq R^-, \\ C \cdot (f_*)^{\varphi(r)} \ln(f_*) \cdot \varphi(r), & R \leq r < R^+, \\ -C \cdot (f_*)^{\psi(r)} \ln(f_*) \cdot \psi(r), & R^- < r \leq R, \end{cases}$$

где  $\varphi(r) = \frac{-2R_{cut}^2}{(r - R - R_{cut})^3}, \quad \psi(r) = \frac{-2R_{cut}^2}{(r - R + R_{cut})^3}.$

Введем следующие обозначения:  $z_1, z_2, \dots, z_{17}$  и  $\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, \dots, \tilde{z}_{17}$ , где

$$z_s = \left\{ z_s^{ijk} : z_s^{ijk} = \frac{\partial z_s^{ijk}}{\partial x_{lm}} \right\}, \quad s = \overline{1,8},$$

$$z_s = \left\{ z_s^{ij} : z_s^{ij} = \frac{\partial z_s^{ij}}{\partial x_{lm}} \right\}, \quad s = \overline{9,17},$$

$$\tilde{z}_s = \left\{ \tilde{z}_s^{ijk} : \tilde{z}_s^{ijk} = \frac{\partial^2 z_s^{ijk}}{\partial x_{lm} \partial x_{np}} \right\}, \quad s = \overline{1,8},$$

$$\tilde{z}_s = \left\{ \tilde{z}_s^{ij} : \tilde{z}_s^{ij} = \frac{\partial^2 z_s^{ij}}{\partial x_{lm} \partial x_{np}} \right\}, \quad s = \overline{9,17}.$$

Указанные выше величины вычисляются по таким формулам:

для всех  $l = 1, 2, 3; \quad i, j, k, m = \overline{1, I}$

$$z_1^{ijk} = \frac{\partial z_1^{ijk}}{\partial x_{lm}} = \begin{cases} \frac{x_{lm} - x_{lk}}{z_1^{mj}}, & m = i, k \neq m \\ \frac{x_{lm} - x_{li}}{z_1^{jm}}, & m = k, i \neq m \\ 0, & \text{в других случаях;} \end{cases} \quad z_2^{ijk} = \frac{\partial z_2^{ijk}}{\partial x_{lm}} = \begin{cases} \frac{x_{lm} - x_{lk}}{z_2^{imk}}, & m = j, k \neq m \\ \frac{x_{lm} - x_{lj}}{z_2^{ijm}}, & m = k, j \neq m \\ 0, & \text{в других случаях;} \end{cases}$$

$$z_3^{ijk} = \frac{z_1^{ijk} (z_{13}^{ij})^2 z_{13}^{ij} + z_{13}^{ij} (z_1^{ijk})^2 z_1^{ijk} - 2 z_1^{ijk} z_{13}^{ij} z_2^{ijk} z_2^{ijk}}{2 (z_{13}^{ij})^2 (z_1^{ijk})^2} +$$

$$+ \frac{-(z_1^{ijk})^3 z_{13}^{ij} + z_1^{ijk} (z_2^{ijk})^2 z_{13}^{ij} - (z_{13}^{ij})^3 z_1^{ijk} + z_{13}^{ij} (z_2^{ijk})^2 z_1^{ijk}}{2 (z_{13}^{ij})^2 (z_1^{ijk})^2},$$

$$z_4^{ijk} = \begin{cases} 0, & z_1^{ijk} \geq R^+, \\ 0, & z_1^{ijk} \leq R^-, \\ -\Pi \cdot (f_*)^{\varphi(z_1^{ijk})} / (z_1^{ijk} - R^+)^3, & R \leq z_1^{ijk} < R^+, \\ \Pi \cdot (f_*)^{\psi(z_1^{ijk})} / (z_1^{ijk} - R^-)^3, & R^- < z_1^{ijk} \leq R, \end{cases} \quad \text{где} \quad \Pi = 2CR_{cut}^2 \ln(f_*) \cdot z_1^{ijk};$$

$$z_5^{ijk} = \frac{-2(u_8)^2 (u_{10} - z_3^{ijk}) \cdot z_3^{ijk}}{\left( (u_9)^2 + (u_{10} - z_3^{ijk})^2 \right)^2}, \quad z_6^{ijk} = 3(z_{13}^{ij} - z_1^{ijk})^2 (z_{13}^{ij} - z_1^{ijk}),$$

$$z_7^{ijk} = (u_7)^3 \exp((u_7)^3 z_6^{ijk}) z_6^{ijk},$$

$$z_8^{ijk} = z_4^{ijk} z_5^{ijk} z_7^{ijk} + z_4^{ijk} z_5^{ijk} z_7^{ijk} + z_4^{ijk} z_5^{ijk} z_7^{ijk},$$

$$z_9^{ij} = \sum_{\substack{k=1, \\ k \neq i, j}}^I z_8^{ijk}, \quad z_{10}^{ij} = z_9^{ij} \cdot u_6, \quad z_{11}^{ij} = z_{10}^{ij} \cdot u_5 \cdot (z_{10}^{ij})^{u_5 - 1},$$

$$z_{12}^{ij} = -z_{11}^{ij} \cdot \left(1 + z_{11}^{ij}\right)^{-\frac{1}{2u_5} - 1} / (2u_5), \quad z_{13}^{ij} = \frac{\partial z_{13}^{ij}}{\partial x_{lm}} = \begin{cases} \frac{x_{lm} - x_{lj}}{z_{13}^{mj}}, & m = i, j \neq m \\ \frac{x_{lm} - x_{li}}{z_{13}^{im}}, & m = j, i \neq m \\ 0, & \text{в других случаях;} \end{cases}$$

$$z_{14}^{ij} = -u_3 \sqrt{2u_4} \cdot z_{14}^{ij} \cdot z_{13}^{ij},$$

$$z_{15}^{ij} = -u_3 \sqrt{2/u_4} \cdot z_{15}^{ij} \cdot z_{13}^{ij},$$

$$z_{16}^{ij} = \begin{cases} 0, & z_{13}^{ij} \geq R^+, \\ 0, & z_{13}^{ij} \leq R - R_{cut}, \\ -\Lambda \cdot (f_*)^{\varphi(z_{13}^{ij})} / (z_{13}^{ij} - R^+)^3, & R \leq z_{13}^{ij} < R^+, \\ \Lambda \cdot (f_*)^{\psi(z_{13}^{ij})} / (z_{13}^{ij} - R^-)^3, & R^- < z_{13}^{ij} \leq R, \end{cases} \quad \text{где } \Lambda = 2C \cdot R_{cut}^2 \cdot \ln(f_*) \cdot z_{13}^{ij};$$

$$z_{17}^{ij} = z_{16}^{ij} \cdot z_{14}^{ij} - z_{16}^{ij} \cdot z_{12}^{ij} \cdot z_{15}^{ij} + z_{16}^{ij} \cdot z_{14}^{ij} - z_{16}^{ij} \cdot z_{12}^{ij} \cdot z_{15}^{ij} - z_{16}^{ij} \cdot z_{12}^{ij} \cdot z_{15}^{ij},$$

Таким образом,

$$\frac{\partial E(z(u))}{\partial x_{lm}} = \sum_{i=1}^I \sum_{\substack{j=i \\ j \neq i}}^I z_{17}^{ij}.$$

Для того чтобы выписать формулы для смешанных вторых производных функции энергии по координатам атомов, введем еще ряд обозначений:

$$z'_s = \left\{ z_s^{ijk} : z_s^{ijk} = \frac{\partial z_s^{ijk}}{\partial x_{np}} \right\}, \quad s = \overline{1,8},$$

$$z'_s = \left\{ z_s^{ij} : z_s^{ij} = \frac{\partial z_s^{ij}}{\partial x_{np}} \right\}, \quad s = \overline{9,17}.$$

Эти производные вычисляются по тем же формулам, что и производные  $z_1, z_2, \dots, z_{17}$ , только здесь индекс  $l$  меняется на индекс  $n$ , а индекс  $m$  – на индекс  $p$ . Вторые производные переменных  $z_1, z_2, \dots, z_{17}$  по координатам атомов вычисляются следующим образом. Для всех  $l, n = 1, 2, 3; i, j, k = \overline{1, I}; m, p = \overline{1, I}$



$$\approx_{z_1}^{ijk} = \frac{\partial z_1^{ijk}}{\partial x_{np}} = \frac{\partial^2 z_1^{ijk}}{\partial x_{lm} \partial x_{np}} = \begin{cases} \frac{(z_1^{pjk})^2 - (x_{np} - x_{nk})^2}{(z_1^{pjk})^3}, & m = i; \quad n = l; \quad p = m; \quad m \neq k, \\ \frac{-(z_1^{mjp})^2 + (x_{nm} - x_{np})^2}{(z_1^{mjp})^3}, & m = i; \quad n = l; \quad p = k; \quad m \neq k, \\ \frac{(z_1^{ijp})^2 - (x_{np} - x_{ni})^2}{(z_1^{ijp})^3}, & m = k; \quad n = l; \quad p = m; \quad m \neq i, \\ \frac{-(z_1^{pjm})^2 + (x_{np} - x_{nm})^2}{(z_1^{pjm})^3}, & m = k; \quad n = l; \quad p = i; \quad m \neq i, \\ \frac{(x_{lk} - x_{lm})(x_{np} - x_{nk})}{(z_1^{pjk})^3}, & m = i; \quad n \neq l; \quad p = m; \quad m \neq k, \\ \frac{(x_{lm} - x_{lk})(x_{nm} - x_{np})}{(z_1^{mjp})^3}, & m = i; \quad n \neq l; \quad p = k; \quad m \neq k, \\ \frac{(x_{li} - x_{lm})(x_{np} - x_{nm})}{(z_1^{ijp})^3}, & m = k; \quad n \neq l; \quad p = i; \quad m \neq i, \\ \frac{(x_{lm} - x_{li})(x_{ni} - x_{np})}{(z_1^{pjm})^3}, & m = k; \quad n \neq l; \quad p = m; \quad m \neq i, \\ 0, & \text{в других случаях;} \end{cases}$$

$$\approx_{z_2}^{ijk} = \frac{\partial z_2^{ijk}}{\partial x_{np}} = \frac{\partial^2 z_2^{ijk}}{\partial x_{lm} \partial x_{np}},$$

$$\begin{aligned} \approx_{z_3}^{ijk} = & (z_1^{ijk} z_{13}^{ij} \cdot (z_1^{ijk} (z_{13}^{ij})^2 z_{13}^{ij} + 2 z_1^{ijk} z_{13}^{ij} z_{13}^{ij} z_{13}^{ij} + (z_{13}^{ij})^2 z_1^{ijk} z_{13}^{ij} + \\ & + (z_1^{ijk})^2 z_{13}^{ijk} z_{13}^{ij} + 2 z_1^{ijk} z_{13}^{ij} z_{13}^{ijk} z_1^{ijk} + z_1^{ijk} (z_1^{ijk})^2 z_{13}^{ij} - \\ & - 2(z_2^{ijk} z_1^{ijk} z_2^{ijk} z_{13}^{ij} + z_2^{ijk} z_1^{ijk} z_2^{ijk} z_{13}^{ij} + z_2^{ijk} z_1^{ijk} z_2^{ijk} z_{13}^{ij} + \\ & + z_2^{ijk} z_1^{ijk} z_2^{ijk} z_{13}^{ij}) - 3(z_1^{ijk})^2 z_{13}^{ij} z_1^{ijk} - (z_1^{ijk})^3 z_{13}^{ij} + z_1^{ijk} (z_2^{ijk})^2 z_{13}^{ij} + \\ & + 2 z_1^{ijk} z_2^{ijk} z_2^{ijk} z_{13}^{ij} + z_1^{ijk} (z_2^{ijk})^2 z_{13}^{ij} + z_1^{ijk} (z_2^{ijk})^2 z_{13}^{ij} + \\ & - (z_{13}^{ij})^3 z_1^{ijk} - 2(z_1^{ijk} z_{13}^{ij} + z_{13}^{ij} z_1^{ijk}) \times (z_1^{ijk} (z_{13}^{ij})^2 z_{13}^{ij} + \\ & + z_{13}^{ij} (z_1^{ijk})^2 z_1^{ijk} - 2 z_1^{ijk} z_{13}^{ij} z_2^{ijk} z_2^{ijk} - (z_1^{ijk})^3 z_{13}^{ij} + z_1^{ijk} (z_2^{ijk})^2 z_{13}^{ij} - \\ & - (z_{13}^{ij})^3 z_1^{ijk} + z_{13}^{ij} (z_2^{ijk})^2) / (2(z_1^{ijk})^2 (z_{13}^{ij})^2), \end{aligned}$$

$$\tilde{z}_4^{ijk} = \begin{cases} 0, & z_1^{ijk} \geq R^+, \quad z_1^{ijk} \leq R^-, \\ -H \cdot C \cdot (f_*)^{\varphi(z_1^{ijk})} \times \left[ -H \cdot z_1'^{ijk} z_1^{ijk} / (z_1^{ijk} - R^+)^6 + \right. \\ \left. + \tilde{z}_1^{ijk} (z_1^{ijk} - R - R_{cut}) / (z_1^{ijk} - R^+)^4 - \right. \\ \left. - 3 z_1'^{ijk} z_1^{ijk} / (z_1^{ijk} - R^+)^4 \right], & R \leq z_1^{ijk} < R^+, \\ H \cdot C \cdot (f_*)^{\psi(z_1^{ijk})} \times \left[ -H \cdot z_1'^{ijk} z_1^{ijk} / (z_1^{ijk} - R^-)^6 + \right. \\ \left. + \tilde{z}_1^{ijk} (z_1^{ijk} - R + R_{cut}) / (z_1^{ijk} - R^-)^4 - \right. \\ \left. - 3 z_1'^{ijk} z_1^{ijk} / (z_1^{ijk} - R^-)^4 \right], & R^- < z_1^{ijk} \leq R, \end{cases}$$

где  $H = 2R_{cut}^2 \ln(f_*)$ ;

$$\tilde{z}_5^{ijk} = \frac{-2(u_8)^2 \left( (u_{10} - z_3^{ijk}) z_3^{ijk} - z_3'^{ijk} z_3^{ijk} \right) (u_9)^2 + (u_{10} - z_3^{ijk})^2}{(u_9)^2 + (u_{10} - z_3^{ijk})^2} - \frac{8(u_8)^2 (u_{10} - z_3^{ijk})^2 z_3'^{ijk} z_3^{ijk}}{\left( (u_9)^2 + (u_{10} - z_3^{ijk})^2 \right)^3},$$

$$\tilde{z}_6^{ijk} = 6(z_{13}^{ij} - z_1^{ijk}) (z_{13}^{ij} - z_1'^{ijk}) (z_{13}^{ij} - z_1^{ijk}) + 3(z_{13}^{ij} - z_1^{ijk})^2 (z_{13}^{ij} - z_1'^{ijk}),$$

$$\tilde{z}_7^{ijk} = (u_7)^3 \exp\left( (u_7)^3 z_6^{ijk} \right) \left( (u_7)^3 z_6'^{ijk} z_6^{ijk} + \tilde{z}_6^{ijk} \right),$$

$$\begin{aligned} \tilde{z}_8^{ijk} = & \tilde{z}_4^{ijk} z_5^{ijk} z_7^{ijk} + z_4^{ijk} z_5'^{ijk} z_7^{ijk} + z_4^{ijk} z_5^{ijk} z_7'^{ijk} + \\ & + z_4^{ijk} z_5^{ijk} z_7^{ijk} + z_4'^{ijk} z_5^{ijk} z_7^{ijk} + z_4^{ijk} z_5^{ijk} \tilde{z}_7^{ijk} + \\ & + z_4'^{ijk} z_5^{ijk} z_7^{ijk} + z_4^{ijk} z_5^{ijk} z_7'^{ijk} + z_4^{ijk} z_5'^{ijk} z_7^{ijk}, \end{aligned}$$

$$\tilde{z}_9^{ij} = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i, j}}^I \tilde{z}_8^{ijk}, \quad \tilde{z}_{10}^{ij} = \tilde{z}_9^{ij} \cdot u_6, \quad \tilde{z}_{11}^{ij} = u_5 \left( \tilde{z}_{10}^{ij} \cdot (z_{10}^{ij})^{u_5-1} + (u_5-1) \cdot (z_{10}^{ij})^{u_5-2} \cdot z_{10}'^{ij} z_{10}^{ij} \right),$$

$$\tilde{z}_{12}^{ij} = -\frac{1}{2u_5} \left( \tilde{z}_{11}^{ij} \cdot (1 + z_{11}^{ij})^{-\frac{1}{2u_5}-1} - \left( \frac{1}{2u_5} + 1 \right) (1 + z_{11}^{ij})^{-\frac{1}{2u_5}-2} z_{11}'^{ij} z_{11}^{ij} \right),$$

$$\tilde{z}_{13}^{ij} = \frac{\partial \tilde{z}_{13}^{ij}}{\partial x_{np}} = \frac{\partial^2 z_{13}^{ij}}{\partial x_{lm} \partial x_{np}}, \quad \tilde{z}_{14}^{ij} = -u_3 \sqrt{2u_4} \cdot \left( z_{14}'^{ij} \cdot z_{13}^{ij} + z_{14}^{ij} \cdot \tilde{z}_{13}^{ij} \right),$$

$$\tilde{z}_{15}^{ij} = -u_3 \sqrt{2/u_4} \cdot \left( z_{15}'^{ij} \cdot z_{13}^{ij} + z_{15}^{ij} \cdot \tilde{z}_{13}^{ij} \right),$$

$$\tilde{z}_{16}^{ij} = \begin{cases} 0, & z_{13}^{ij} \geq R^+, \quad z_{13}^{ij} \leq R^- \\ -H \cdot C \cdot (f_*)^{\varphi(z_{13}^{ij})} \times \left[ -H \cdot z_{13}'^{ij} z_{13}^{ij} / (z_{13}^{ij} - R^+)^6 + \right. \\ \left. + (\tilde{z}_{13}^{ij} (z_{13}^{ij} - R^+) - 3z_{13}'^{ij} z_{13}^{ij}) / (z_{13}^{ij} - R^+)^4 \right], & R \leq z_{13}^{ij} < R^+, \\ H \cdot C \cdot (f_*)^{\psi(z_{13}^{ij})} \times \left[ -H \cdot z_{13}'^{ij} z_{13}^{ij} / (z_{13}^{ij} - R^-)^6 + \right. \\ \left. + (\tilde{z}_{13}^{ij} (z_{13}^{ij} - R^-) - 3z_{13}'^{ij} z_{13}^{ij}) / (z_{13}^{ij} - R^-)^4 \right], & R^- < z_{13}^{ij} \leq R; \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \tilde{z}_{17}^{ij} = & \tilde{z}_{16}^{ij} \cdot z_{14}^{ij} + z_{16}^{ij} \cdot z_{14}'^{ij} - \tilde{z}_{16}^{ij} \cdot z_{12}^{ij} \cdot z_{15}^{ij} + z_{16}'^{ij} \cdot z_{14}^{ij} - \\ & - z_{16}^{ij} \cdot z_{12}'^{ij} \cdot z_{15}^{ij} - \tilde{z}_{16}^{ij} \cdot z_{12}^{ij} \cdot z_{15}'^{ij} + z_{16}^{ij} \cdot \tilde{z}_{14}^{ij} - \\ & - z_{16}'^{ij} \cdot z_{12}^{ij} \cdot z_{15}^{ij} - z_{16}^{ij} \cdot \tilde{z}_{12}^{ij} \cdot z_{15}^{ij} - z_{16}^{ij} \cdot z_{12}^{ij} \cdot z_{15}'^{ij} - \\ & - z_{16}'^{ij} \cdot z_{12}^{ij} \cdot z_{15}^{ij} - z_{16}^{ij} \cdot z_{12}'^{ij} \cdot z_{15}^{ij} - z_{16}^{ij} \cdot z_{12}^{ij} \cdot \tilde{z}_{15}^{ij}. \end{aligned}$$

Формулы для вычисления  $\tilde{z}_2^{ijk}$  и  $\tilde{z}_{13}^{ijk}$  записываются подобным образом, как и формула для  $\tilde{z}_1^{ijk}$ .

Наконец, компоненты гессиана функции  $E$  вычисляются по формуле:

$$\frac{\partial^2 E(z(u))}{\partial x_{lm} \partial x_{np}} = \sum_{i=1}^I \sum_{\substack{j=i \\ j \neq i}}^I \tilde{z}_{17}^{ij}. \quad (1)$$

В том случае, когда рассматривается двумерная (плоская) модель материала, индексы  $l$  и  $n$  принимают только значения  $l, n = 1, 2$ .

В качестве примера рассмотрим расчет структуры типа графена. Материал представляется в виде периодической кусочно-однородной структуры, в рамках которой могут отличаться типы атомов в различных слоях. Модель предполагает ряд ограничений на структуру слоев. А именно:

1. каждый слой состоит из одинаковых атомов, атомы в разных слоях могут отличаться;
2. расстояния между соседними атомами в одном слое одинаковы, в разных слоях они могут отличаться;

3. выделяется периодическая группа из  $K$  слоев, которая повторяется вдоль оси  $Y$ ;

4. число атомов в каждом слое и общее число слоев считается потенциально неограниченным.

На рис. 1 представлен пример модели, в которой повторяется группа из трех слоев. Каждый слой состоит из атомов своего вида.

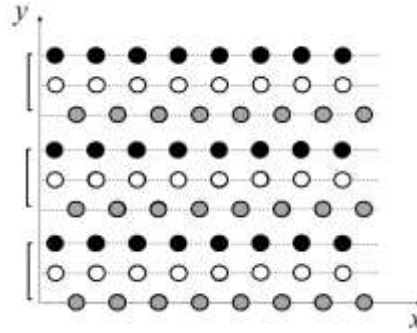


Рис. 1 – Двумерная модель материала

Параметрами оптимизационной задачи являются переменные  $x = (h_1, d_1, s_1, \dots, h_K, d_K, s_K)$ , составляющие вектор размерности  $n = 3K$ . Пусть  $x_i$  – первая координата  $i$ -ого атома двумерной структуры;  $y_i$  – его вторая координата. Если  $i$ -ый атом является атомом на  $k$ -ом слое с порядковым номером  $j$ , тогда:

$$x_i = d_k + (j-1)s_k;$$

$$y_i = 0, \text{ если } k = 1; \quad y_i = \sum_{m=2}^k h_m, \text{ если } k = 2, \dots, K.$$

Вычислим первые и вторые производные энергии системы атомов по параметрам оптимизационной задачи:

$$\frac{\partial E(z)}{\partial h_k} = \sum_{i=1}^I \frac{\partial E(z)}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial h_k}; \quad \frac{\partial E(z)}{\partial d_k} = \sum_{i=1}^I \frac{\partial E(z)}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial d_k}; \quad \frac{\partial E(z)}{\partial s_k} = \sum_{i=1}^I \frac{\partial E(z)}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial s_k};$$

$$\frac{\partial^2 E(z)}{\partial h_l \partial h_k} = \sum_{i=1}^I \left( \sum_{p=1}^I \frac{\partial^2 E(z)}{\partial y_i \partial y_p} \frac{\partial y_p}{\partial h_l} \right) \frac{\partial y_i}{\partial h_k}; \quad \frac{\partial^2 E(z)}{\partial d_l \partial d_k} = \sum_{i=1}^I \left( \sum_{p=1}^I \frac{\partial^2 E(z)}{\partial x_i \partial x_p} \frac{\partial x_p}{\partial d_l} \right) \frac{\partial x_i}{\partial d_k};$$

$$\frac{\partial^2 E(z)}{\partial s_l \partial s_k} = \sum_{i=1}^I \left( \sum_{p=1}^I \frac{\partial^2 E(z)}{\partial x_i \partial x_p} \frac{\partial x_p}{\partial s_l} \right) \frac{\partial x_i}{\partial s_k}; \quad \frac{\partial^2 E(z)}{\partial d_l \partial s_k} = \sum_{i=1}^I \left( \sum_{p=1}^I \frac{\partial^2 E(z)}{\partial x_i \partial x_p} \frac{\partial x_p}{\partial d_l} \right) \frac{\partial x_i}{\partial s_k};$$

$$\frac{\partial^2 E(z)}{\partial h_l \partial d_k} = 0; \quad \frac{\partial^2 E(z)}{\partial h_l \partial s_k} = 0.$$

Вторые производные функции энергии  $\frac{\partial^2 E(z)}{\partial x_i \partial x_p}$  и  $\frac{\partial^2 E(z)}{\partial y_i \partial y_p}$ , которые здесь

используются, вычисляются по формуле (1). Как показали проведенные расчеты, использование предложенных формул приводит к заметному ускорению сходимости методов решения оптимизационной задачи.

### Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что использование метода конечных разностей не позволяет вычислять значения производных функции энергии с приемлемой точностью. Кроме того, в случае использования этого метода необходимо проводить исследования, связанные с выбором приращения рассматриваемых координат атомов на каждом этапе оптимизационной задачи. В настоящей работе предложен алгоритм вычисления точных, аналитических значений гессиана рассматриваемой функции. Проведенные расчеты показали, что использование предложенных формул приводит к заметному ускорению сходимости методов решения оптимизационной задачи.

### Литература

1. Tersoff J. "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties," Phys. Rev. B., vol.38, pp. 9902-9905, 1988.
2. Evtushenko Y.G., Lurie S.A., Posypkin M.A. and Solyaev Yu.O. "Application of optimization methods for finding equilibrium states of two-dimensional crystals," Comput. Math. and Math. Phys., 56(12), pp. 2001-2010, 2016.

3. Evtushenko Y.G., Lurie S.A., Posypkin M.A. “New optimization problems arising in modelling of 2D-crystal lattices,” AIP Conference Proceedings., vol. 1776(1), 2016.

4. Abgaryan K.K. and Posypkin M.A. “Optimization Methods as Applied to Parametric Identification of Interatomic Potentials,” Comp. Math. and Math. Phys., vol.54, No. 12, pp. 1929-1935, 2014.

5. Албу А.Ф. Применение быстрого автоматического дифференцирования для вычисления градиента потенциала Терсоффа // Информационные технологии и вычислительные системы. 2016. Т.. № 1. С. 43–49.

УДК 539.3

**Закономерности формирования полей остаточных технологических напряжений в цилиндрических изделиях, изготавливаемых аддитивными методами**

Паршин Д.А.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.

parshin@ipmnet.ru

<sup>1</sup>*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва*

***Аннотация:***

*В работе изучены закономерности возникновения остаточных технологических напряжений в телах, аддитивно создаваемых из упругих и стареющих вязкоупругих материалов, на примере задачи о послойном изготовлении изделия произвольной толщины на цилиндрической вращающейся оправке при произвольном изменении в процессе изготовления скорости ее вращения. Доказаны утверждения о структуре итоговых распределений остаточных напряжений, имеющие общий характер. Указана методика нахождения таких распределений. Проведено множество численных экспериментов. Детально проанализированы качественные и количественные особенности распределений остаточных технологических напряжений в готовом цилиндрическом изделии в различных вариантах освобождения готового тела от действовавших в процессе его создания механической нагрузки и кинематических связей.*

***Ключевые слова:***

*аддитивная технология, послойное изготовление, технологические напряжения, остаточные напряжения, вязкоупругость.*

## **Введение**

Работа посвящена исследованию некоторых общих закономерностей эволюции напряженно-деформированного состояния (НДС) упругих и стареющих вязкоупругих тел в процессе их непрерывного или кусочно-непрерывного аддитивного создания при одновременном действии на них нагрузок и кинематических связей на примере задачи о формировании полей технологических напряжений в послойного изготавливаемых изделиях цилиндрической формы. Изучаются квазистатические процессы деформирования формируемых тел, сопровождающиеся малой деформацией. Главным отличием любого аддитивно создаваемого твердого тела от классического для механики тела постоянного состава является то, что первое не существует в своей окончательной и недеформированной конфигурации к началу процесса деформирования, а продолжает формироваться по ходу этого процесса. Последнее обстоятельство должно, помимо прочего, обуславливать появление полей остаточных напряжений в окончательно изготовленном теле после снятия с него нагрузок и/или кинематических связей, сопровождавших процесс изготовления.

## **Терминология, используемая в механике аддитивных процессов**

Под *аддитивно создаваемым* (по-другому – *наращиваемым*, или *растущим*) телом понимается деформируемое твердое тело, которое в процессе деформирования пополняется новыми материальными элементами, присоединяемыми к некоторой части его граничной поверхности. Эта часть поверхности тела называется его *поверхностью роста*. Если за каждый бесконечно малый промежуток времени  $t$  к создаваемому телу присоединяется бесконечно тонкий слой дополнительного материала, то такой аддитивный процесс называют *непрерывным*. Если этапы непрерывного притока материала чередуются с интервалами времени, в течение которых приток к телу дополнительного материала отсутствует, то говорят о *кусочно-непрерывном* процессе. Мы считаем, что изготовление тела



происходит в условиях полного сцепления частиц дополнительного материала с поверхностью роста. Обозначим поверхность роста тела в момент времени  $t$  через  $S_*(t)$ . Заметим, что в рассматриваемом случае малой деформации при определении НДС аддитивно создаваемого тела можно пренебречь деформационными искажениями поверхности его роста по сравнению с перемещением в пространстве ее точек за счет притока к телу нового материала. Это, в частности, означает, что закон движения поверхности роста  $S_*(t)$  можно считать известным в любой момент соответствующего аддитивного процесса в силу реализуемой программы добавления к телу дополнительного материала.

В общем случае аддитивный процесс начинается с присоединения материала к некоторому уже существующему твердому телу  $V_0$ , которое под теми или иными воздействиями начинает деформироваться уже за некоторое время до этого момента, в момент времени  $t = t_0$ . После начала притока к этому телу нового материала, в момент  $t = t_1 \geq t_0$ , оно становится частью аддитивно формируемого тела, которую называют его *исходной частью*. Заметим, что, вообще говоря, не исключается возможность  $V_0 = \emptyset$ . В этом, важном для многих приложений, частном случае аддитивный процесс начинается без участия исходно существующего тела, то есть возникает приток материала к некоторому точечному центру или какой-либо жесткой поверхности. Вся часть  $V_A$  окончательно сформированного твердого тела, которая образуется в итоге из всего поступившего к нему дополнительного материала, называют *дополнительной частью* тела.

Ту часть граничной поверхности исходно существующего тела, если оно существует, или ту жесткую поверхность, если исходного тела нет, к которой в первый момент аддитивного процесса начал поступать дополнительный материал, то есть поверхность  $S_*(t_1)$ , часто называют *базовой поверхностью роста*.

### **Особенности задач механики для аддитивно создаваемых тел**

Очевидно, что при механическом исследовании аддитивных процессов действие всех нагрузок на формируемое тело необходимо учитывать одновременно с кинематическими и силовыми особенностями постепенного притока к его поверхности нового материала, имеющими место в рассматриваемом процессе. Подобный учет в принципе не может быть корректно осуществлен в рамках классической механики деформируемого твердого тела – даже при рассмотрении традиционных уравнений и граничных условий в переменной во времени области пространства, занимаемой формируемым телом в текущий момент времени. Действительно, классическая постановка задач механики деформируемого твердого тела всегда предполагает существование у всего рассматриваемого тела в целом такой конфигурации, называемой натуральной, в которой отсутствуют напряжения. Именно от нее отсчитываются традиционные меры деформации тела, которые ставятся в соответствие его напряженному состоянию с помощью конкретных определяющих соотношений. Однако, как следует из уже отмеченного выше, аддитивно создаваемое тело в общем случае не может обладать натуральной конфигурацией – в отличие, например, от тела, с поверхности которого постепенно удаляется материал. Это можно легко понять, если заметить, что в то время как одни материальные элементы аддитивно создаваемого тела уже деформируются совместно с ним, другие еще не вошли в его состав. Из этого фундаментального факта вытекает утверждение о том, что задачи механики аддитивно создаваемых тел составляют особый класс задач механики деформируемого твердого тела. Подходы к постановке и исследованию этого класса задач и математические методы их решения активно и успешно разрабатываются в рамках современной отечественной научной школы по механике растущих тел, созданной профессором А.В. Манжировым. В основе этих подходов лежит тот факт, что в любой момент процесса деформирования аддитивно

изготавливаемого тела во всей мгновенно занимаемой им области пространства однозначно определено достаточно гладкое поле скоростей деформационного движения его частиц и, следовательно, задачи механики для таких тел могут быть корректно поставлены в терминах скоростных характеристик изменения их НДС. Необходимые для этого начальные условия выставляются на основании информации о начальном состоянии дополнительного материала при его вхождении в состав тела. Краевые условия в скоростях на поверхности роста выводятся из условий взаимодействия вновь присоединяемого материала с уже существующей частью тела. С некоторыми фундаментальными и прикладными результатами, достигнутыми в этом направлении механики, можно ознакомиться, например, по работам [1–18].

Элементы материала, присоединяемые к телу в процессе его аддитивного формирования, могут подвергаться предварительному деформированию, вызывающему возникновение в них начальных напряжений. В таком случае в формируемом теле будут развиваться поля напряжений и деформации даже при отсутствии внешней нагрузки. В настоящей работе рассматривается случай использования для формирования тела предварительно не напряженных материальных элементов. Отметим, что полученные результаты допускают развитие и на случай произвольных начальных напряжений в присоединяемом материале.

### **Определяющие уравнения используемого материала**

Как известно, многие искусственные и природные материалы (искусственный и природный камень, полимеры, лед, горные породы, грунты, древесина) проявляют ярко выраженные свойства деформационной наследственности, а также старения. Аддитивные процессы, в которых формируются тела из этих материалов, весьма сложны для механического анализа. Это объясняется непрерывным взаимодействием развивающейся во времени деформационной реакции формируемого тела на действующие на

него нагрузки и проявляющегося вследствие ползучести перераспределения напряжений внутри всего тела за счет его пополнения новыми материальными элементами. Несмотря на это, исследование именно такого рода аддитивных процессов весьма актуально с точки зрения разнообразных инженерных и физических приложений.

В настоящей работе рассматривается вязкоупругий материал, описываемый в рамках линейной наследственной теории ползучести стареющих сред [19– 21]. Связь между тензором напряжений  $\mathbf{T}$  и тензором малой деформации  $\mathbf{E}$  в произвольной точке  $\mathbf{r}$  такого материала имеет вид:

$$\mathbf{T}^\circ(\mathbf{r}, t) = 2\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + (\kappa - 1) \mathbf{1} I_1[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)], \quad \mathbf{T}^\circ(\mathbf{r}, t) = H_{\tau_0(\mathbf{r})}[\mathbf{T}(\mathbf{r}, t)/G(t)],$$

где  $\mathbf{1}$  — единичный тензор 2-го ранга,  $I_1$  — линейный инвариант тензора,  $\kappa = (1 - 2\nu)^{-1}$ ,  $\nu$  — неизменный коэффициент Пуассона, один и тот же для мгновенной упругой деформации и развивающейся со временем деформации ползучести,  $G(t)$  — упругий модуль сдвига материала в возрасте  $t$ . Записанная связь содержит интегральный оператор Вольтерра по времени

$$H_{\tau_0} f(t) = f(t) - \int_{\tau_0}^t f(\tau) K(t, \tau) d\tau,$$

где  $K(t, \tau)$  — ядро ползучести, которое может быть выражено через различные характеристики материала, описывающие его поведение при том или ином элементарном напряженном состоянии. Так, с использованием характеристик для состояния чистого сдвига будем иметь

$$K(t, \tau) = G(\tau) \partial[1/G(\tau) + c_{\text{shear}}(t, \tau)]/\partial\tau,$$

где  $c_{\text{shear}}(t, \tau)$ ,  $t \geq \tau$ , — мера ползучести при чистом сдвиге,  $c_{\text{shear}}(\tau, \tau) \equiv 0$ .

Функцию от переменных  $t$  и  $\tau$ , задаваемую выражением в квадратных скобках в приведенной формуле для ядра ползучести, называют обычно функцией удельной деформации при чистом сдвиге. Параметр  $\tau_0$  у интегрального оператора имеет смысл момента времени возникновения нетривиального напряженного состояния в окрестности рассматриваемой точки твердого тела. Если принять, что дополнительный материал

загружается непосредственно в момент его сцепления с аддитивно создаваемым телом, то будет  $\tau_0(\mathbf{r}) = t_0$  при  $\mathbf{r} \in V_0$  и  $\tau_0(\mathbf{r}) = \tau_*(\mathbf{r})$  при  $\mathbf{r} \in V_A$ , где  $\tau_*(\mathbf{r})$  — момент времени, начиная с которого частица, характеризующаяся радиус-вектором  $\mathbf{r}$ , находится в составе тела.

Частным случаем рассматриваемых определяющих уравнений является обобщенный закон Гука — уравнение состояния чисто упругого материала. Этот случай получается, если принять  $c_{\text{shear}}(t, \tau) \equiv 0$  и  $G(t) \equiv \text{const}$ .

Следует особо отметить, что при наличии у материала свойства ползучести формулируемые в соответствии с современными подходами механики растущих тел уравнения неклассических начально-краевых задач механики для тел, аддитивно создаваемых из такого материала, даже при самой простой структуре силовых воздействий будут содержать члены, сложным образом зависящие как от реологических свойств материала, так и от всей истории формирования тела, и являющиеся в общем случае разрывными по пространственным переменным.

### **Полученные теоретические результаты**

В работе изучены закономерности возникновения остаточных технологических напряжений в телах, аддитивно создаваемых из описанных материалов. Рассмотрен пример аддитивного изготовления слоя материала произвольной толщины на внутренней поверхности круговой цилиндрической оправки, вращающейся вокруг своей оси с переменной угловой скоростью  $\Omega(t)$ . Изменение скорости во времени предполагается достаточно медленным, чтобы тангенциальными силами инерции можно было пренебречь по сравнению с центробежными силами, действующими на изготавливаемый слой. При этом оправка считается существенно более жесткой, чем этот слой, и ее собственная деформация в расчет не берется. С точки зрения постановки задачи это означает отсутствие исходной части тела  $V_0$ . Заметим, что учет деформации оправки не представляет принципиальных трудностей, но отказ от него в данной работе делается умышленно — с

целью рафинированной иллюстрации особенностей деформирования аддитивно создаваемого материала, независимо от деформационных процессов, протекающих в исходно существующей части получаемого изделия.

В работе проанализирован процесс формирования полей остаточных напряжений в рассматриваемом слое. Решено две задачи об определении остаточных напряжений в окончательно изготовленном слое материала:

1) об определении остаточных напряжений после остановки вращательного движения полностью изготовленного слоя, когда этот слой продолжает сколь угодно долго оставаться сцепленным с оправкой, на поверхности которой он был аддитивно сформирован;

2) об определении остаточных напряжений после остановки вращения и отсоединения полностью изготовленного слоя от поверхности оправки, выступавшей в рассматриваемом технологическом процессе лишь в качестве оснастки.

Доказано, что в обеих этих задачах предельные (устанавливающиеся спустя длительный период времени) значения остаточных напряжений не зависят от программы остановки вращательного движения после окончания изготовления слоя и от способа его последующего отсоединения от оправки (если таковое осуществляется), а также от моментов начала данных манипуляций. Эти значения определяются тензором напряжений

$$\mathbf{T}_{\text{res}}(\mathbf{r}) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \mathbf{T}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{T}_0(\mathbf{r}).$$

Здесь  $\mathbf{T}(\mathbf{r}, t)$  — временная эволюция тензора напряжений в точках рассматриваемого аддитивно создаваемого вязкоупругого стареющего материального слоя при произвольном законе  $\Omega(t)$  изменения в процессе и по окончании его создания скорости вращения оправки, не предполагающем в пределе при  $t \rightarrow +\infty$  остановки вращения (к примеру, возможен случай  $\Omega(t) \equiv \text{const} \neq 0$ );  $\mathbf{T}_0(\mathbf{r})$  — тензор напряжений в аналогичном по размерам и свойствам (гипотетическом) классическом, т.е. существовавшем в

окончательном виде уже до начала своего вращения, упругом полом цилиндра, вращающемся вокруг своей оси с постоянной угловой скоростью

$$\Omega_{\infty} = \lim_{t \rightarrow +\infty} \Omega(t),$$

при следующих граничных условиях на его боковых поверхностях:

– наружная боковая поверхность сцеплена с жесткой поверхностью в случае первой задачи об определении остаточных напряжений в аддитивно создаваемом слое и свободна в случае второй задачи;

– на внутренней боковой поверхности для первой задачи задаются нулевые напряжения, а для второй задачи — постоянное давление  $p_{\infty}$ , равное установившемуся при законе вращения  $\Omega(t)$  значению давления аддитивно изготовленного слоя на оправку:  $p_{\infty} = \lim_{t \rightarrow +\infty} p(t)$ .

### **Обсуждение результатов численных экспериментов**

В работе проведены многочисленные числовые расчеты. Показано, что остаточные напряжения в изделиях, получаемых аддитивными методами, могут оказаться соизмеримыми с напряжениями, действующими в процессе изготовления, или даже значительно превысить их. Это особенно актуально, если наличие остаточных напряжений в готовых изделиях является негативным фактором с точки зрения их дальнейшей эксплуатации. Продемонстрировано также, что напряженное состояние вязкоупругих тел, остающееся в итоге по окончании процесса их изготовления, определяющим образом зависит от режима протекания этого процесса. Например, наличие пауз в процессе изготовления тела, в течение которых приток к телу дополнительного материала временно прекращается, приводит к качественному и весьма существенному количественному изменению картины остаточного напряженного состояния по сравнению с возникающей после непрерывного изготовления.

Распределения остаточных напряжений, устанавливающиеся спустя длительное время после окончания аддитивного изготовления

рассматриваемого цилиндрического слоя, не могут не учитываться при дальнейшем использовании полученного изделия. Вопреки возможным ожиданиям, напряжения, возникающие в слое под действием центробежных сил во время его послойного формирования, не снижают принципиально своих значений вместе с остановкой вращения и, следовательно, прекращением действия центробежных сил. Наоборот, при достаточно медленном нанесении материала в процессе изготовления слоя сжимающие окружные напряжения и интенсивность касательных напряжений в нем сильно возрастают после завершения изготовления и прекращения вращательного движения. При этом максимум окружного сжатия и максимум интенсивности касательных напряжений в процессе и по окончании изготовления наблюдаются у поверхности вращающейся оправки, сцепленной с наружной поверхностью формируемого слоя, а после остановки вращения он перемещается на внутреннюю поверхность готового слоя, к которой в аддитивном процессе изготовления притекал дополнительный материал. Важно также отметить, что если окончательно изготовленный слой сколь угодно долго остается сцепленным с оправкой, то, несмотря на отсутствие центробежных воздействий на него после остановки вращения, контактное давление этого слоя на поверхность оправки будет сохраняться положительным. Это будет препятствовать самопроизвольному отслоению полученного слоя от оправки, что необходимо в тех ситуациях, когда она будет выступать далее в роли подложки — как составная часть полученного изделия.

После отсоединения готового слоя от оправки, если таковое предполагается в моделируемом процессе, т.е. если оправка выступает в нем лишь в качестве технологической оснастки, наблюдается ощутимое снижение уровня всех остаточных напряжений по отношению к тем, которые имели место в готовом слое после остановки его вращения. Однако этими напряжениями по-прежнему нельзя пренебречь в сравнении с теми, которые



действовали в процессе аддитивного изготовления слоя вследствие воздействия на него центробежных сил. Соответствующие остаточные радиальные напряжения будут сжимающими по всей толщине готового слоя, как и в процессе изготовления, но их максимум оказывается в толще материала, а не его наружной границе, как это имело место при сохраняющемся вращении. Отметим, что как после остановки вращения, так и после отсоединения готового слоя от оправки имеют место схожие по характеру своей монотонности распределения радиальных остаточных напряжений, но в первой ситуации максимальное остаточное радиальное сжатие существенно выше. Что же касается окружных напряжений, то их распределения до остановки вращения (в том числе, в процессе изготовления), после остановки вращения и после отсоединения оправки качественно принципиально различны: если в первой ситуации окружные напряжения являются растягивающими во внутренней части слоя и сжимающими в его внешней части, примыкающей к оправке, то в третьей ситуации наблюдается ровно противоположная картина, а во второй ситуации остаточные окружные напряжения являются всюду сжимающими.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания (тема № АААА-А17-117021310381-8), а также частично поддержано РФФИ (проекты №№ 18-01-00920-а, 18-01-00770-а, 17-51-45054-ИНД\_а).*

#### Литература

1. Манжиров А.В. О кручении растущего цилиндра жестким штампом // ПММ. 1990. Т. 54. Вып. 5. С. 842–850.
2. Манжиров А.В., Черныш В.А. Задача об усилении заглубленной арочной конструкции методом наращивания // Изв. РАН. МТТ. 1992. № 5. С. 25–37.
3. Манжиров А.В., Михин М.Н. Методы теории функций комплексного переменного в механике растущих тел // Вестник СамГУ.

Естественнаучная серия. 2004. № 4 (34). С. 82–98.

4. Манжиров А.В., Паршин Д.А. Нарастивание вязкоупругого шара в центрально-симметричном силовом поле // Изв. РАН. МТТ. 2006. № 1. С. 66–83.

5. Манжиров А.В., Паршин Д.А. Моделирование процессов нарастивания цилиндрических тел на вращающейся оправке с учетом действия центробежных сил // Изв. РАН. МТТ. 2006. № 6. С. 149–166.

6. Манжиров А.В., Паршин Д.А. Возведение арочной конструкции с использованием аддитивной технологии под действием силы тяжести // Изв. РАН. МТТ. 2015. № 5. С. 94–107.

7. Манжиров А.В., Паршин Д.А. Влияние режима возведения на напряженное состояние вязкоупругой арочной конструкции, возводимой с использованием аддитивной технологии под действием силы тяжести // Изв. РАН. МТТ. 2015. № 6. С. 69–91.

8. Манжиров А.В., Паршин Д.А. Применение преднапряженных конструктивных элементов при возведении тяжелой вязкоупругой арочной конструкции с использованием аддитивной технологии // Изв. РАН. МТТ. 2016. № 6. С. 93–104.

9. Паршин Д.А. Аналитические решения задачи об аддитивном формировании неоднородного упругого шарового тела в произвольном нестационарном центральном поле сил // Изв. РАН. МТТ. 2017. № 5. С. 70–82.

10. Parshin D.A. The technological stresses in a vaulted structure built up on a falsework // *Advanced Structured Materials*. 2017. Vol. 46. P. 377–386.

11. Parshin D.A., Hakobyan V.N. Additive manufacturing of a cylindrical arch of viscoelastic aging material under gravity action at various modes of the process // *Procedia IUTAM*. 2017. Vol. 23. P. 66–77.

12. Parshin D.A., Manzhurov A.V. The mechanical problems on additive manufacturing of viscoelastic solids with integral conditions on a surface

increasing in the growth process // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 991. 012063.

13. Parshin D.A. Impact of the rate of the additive process of forming a heavy structure deforming in creep on the development of its technological stresses // AIP Conference Proceedings. 2018. Vol. 1959. 070029.

14. Manzhurov A.V., Parshin D.A. Mechanical modelling of AM processes for centrifugal deposition of viscoelastic material layers on a cylindrical mold // Lecture Notes in Engineering and Computer Science: Proceedings of The World Congress on Engineering 2018, 4–6 July, 2018, London, U.K. P. 830–835.

15. Parshin D.A., Gupta N.K. Additive manufacturing in civil engineering // IUTAM Symposium on Mechanical design and analysis for AM technologies. Symposium materials / Eds. A.V. Manzhurov and E.V. Murashkin. IPMech RAS, Moscow, 2018. P. 44–47.

16. Manzhurov A.V., Parshin D.A. Analytical solution of the mechanical problem on additive thickening of aging viscoelastic tapers under nonstationary longitudinal end forces // Engineering Letters. 2018. Vol. 26, No. 2. P. 267–275.

17. Parshin D.A. Solving a problem of theory of viscoelasticity for continuously accreted solids with the satisfaction of static boundary conditions in the integral sense // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1203. 012006.

18. Kazakov K.E., Parshin D.A. Mechanical modeling the processes of additive manufacturing bearing pillars of viscoelastic aging materials by thickening over the lateral surface under axial loading // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 520. 012013.

19. Арутюнян Н.Х. Некоторые вопросы теории ползучести. М.; Л.: Гостехиздат, 1952. 323 с.

20. Арутюнян Н.Х., Манжиров А.В. Контактные задачи теории ползучести. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1990; Изд-во НАН РА, 1999. 318 с.

21. Арутюнян Н.Х., Манжиров А.В., Наумов В.Э. Контактные задачи механики растущих тел. М.: Наука, 1991. 176 с.

УДК 519.626

**Определение коэффициента теплопроводности вещества по результатам экспериментального наблюдения за динамикой температурного поля<sup>2</sup>**

Зубов В.И.<sup>1,2</sup>, д.ф.-м.н.

zubov@ccas.ru

<sup>1</sup>*Вычислительный центр им. А.А. Дородницына Федерального исследовательского центра «Информатика и управление» Российской академии наук*

<sup>2</sup>*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)*

***Аннотация:***

*Предложен подход к решению задачи определения коэффициента теплопроводности вещества по результатам наблюдения за динамикой температурного поля. Искомый коэффициент определяется из решения сформулированной в работе задачи оптимального управления.*

***Ключевые слова:***

*теплопроводность, обратные коэффициентные задачи, градиент, уравнение теплопроводности, алгоритм численного решения.*

---

<sup>2</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№ 17-07-00493 а)

В последнее время наблюдается потребность в создании новых материалов. Нередко некоторые характеристики новых материалов бывают неизвестными, и для их определения прибегают к решению обратных задач. Так, при описании и математическом моделировании многих тепловых процессов в веществе используют классическое уравнение теплопроводности. Входящие в это уравнение плотность вещества, его удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности считаются известными функциями координат и температуры. Задание дополнительных краевых условий позволяет определить динамику температурного поля в изучаемом веществе.

Однако не всегда и не все свойства вещества бывают известны. Довольно часто приходится встречаться с ситуацией, когда коэффициент теплопроводности вещества зависит только от температуры и эта зависимость неизвестна. В связи с этим возникает задача определения зависимости коэффициента теплопроводности вещества от температуры по результатам экспериментального наблюдения за динамикой температурного поля в исследуемом веществе.

В настоящей работе рассматривается одна из возможных постановок обратной коэффициентной задачи. Её исследование проводится на основе первой краевой задачи для нестационарного уравнения теплопроводности, а именно рассматривается следующая математическая формулировка задачи. Пусть задана область  $Q \subset R^n$  с кусочно-гладкой границей  $S$ . Эта область заполнена исследуемым веществом. Динамика температурного поля в веществе описывается решением следующей начально-краевой задачи:

$$C(x) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \operatorname{div}_x (K(T(x,t)) \cdot \nabla_x T(x,t)), \quad x \in Q, \quad 0 \leq t \leq \Theta, \quad (1)$$

$$T(x,0) = w_0(x), \quad x \in Q, \quad (2)$$

$$T(x,t) = w_S(x,t), \quad x \in S, \quad 0 \leq t \leq \Theta. \quad (3)$$

Здесь  $x = (x_1, \dots, x_n)$  - декартовы координаты;  $t$  - время;  $T(x, t)$  - температура вещества в точке с координатами  $x$  в момент времени  $t$ ;  $C(x)$  - объемная теплоемкость вещества;  $K(T)$  - коэффициент теплопроводности;  $w_0(x)$  - заданная температура вещества в начальный момент времени  $t = 0$ ;  $w_s(x, t)$  - заданная температура на границе области. Объемная теплоемкость  $C(x)$  вещества считается известной функцией координат.

Если зависимость коэффициента теплопроводности  $K(T)$  от температуры  $T$  известна, то, решая смешанную задачу (1)-(3), найдем распределение температуры  $T(x, t)$  в  $G = Q \times (0, \Theta]$ . Задачу (1)-(3) ниже будем называть прямой задачей.

Если же зависимость коэффициента теплопроводности материала от температуры неизвестна, то представляет большой интерес задача определения этой зависимости. Одной из возможных постановок такой задачи (эта задача относится к классу задач идентификации параметров модели) является следующая: найти такую зависимость коэффициента теплопроводности  $K(T)$  от температуры  $T$ , при которой температурное поле  $T(x, t)$ , полученное в результате решения сформулированной задачи (1)-(3), мало отличается от поля  $Y(x, t)$ , полученного экспериментально, а тепловой

поток  $\left( -K(T(x, t)) \frac{\partial T(x, t)}{\partial n} \right)$  на границе области мало отличается от

экспериментально полученного потока  $P(x, t)$ . Мерой отклонения этих функций может служить величина

$$\begin{aligned} \Phi(K) = & \int_0^{\Theta} \int_Q [T(x, t) - Y(x, t)]^2 \cdot \mu(x, t) dx dt + \\ & + \int_0^{\Theta} \int_S \beta(x) \left[ -K(T(x, t)) \frac{\partial T(x, t)}{\partial n} - P(x, t) \right]^2 ds dt + \varepsilon \int_a^b (K'(T))^2 dT, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\varepsilon \geq 0$  ,  $\beta(x) \geq 0$  ,  $\mu(x,t) \geq 0$  - заданные весовые параметры;  $Y(x,t)$  - заданное температурное поле;  $P(x,t)$  - заданный тепловой поток на границе  $S$  области  $Q$  ,  $\frac{\partial T}{\partial n}$  - производная температуры по направлению внешней нормали к границе  $S$  области  $Q$  ,  $[a,b]$  - интервал температур, на котором будет восстанавливаться функция  $K(T)$  .

Таким образом, задача идентификации функции  $K(T)$  сводится к следующей задаче оптимального управления: определить оптимальное управление  $K(T)$  и соответствующее решение  $T(x,t)$  задачи (1)-(3), при котором целевой функционал (4) достигает минимального значения.

Сформулированная задача оптимального управления решалась численно. Одним из основных элементов предлагаемого алгоритма решения обратной коэффициентной задачи является решение прямой задачи. Для численного решения прямой задачи вводилась временная и пространственная сетки (в общем случае, неравномерные). В каждом сеточном узле расчетной области  $\bar{Q} \times [0, \Theta]$  все функции определялись своими точечными значениями.

Для аппроксимации уравнения теплопроводности использовались разные разностные схемы (двухслойная неявная схема с весами, схема переменных направлений, ... см. [1]). Целевой функционал (4) аппроксимировался функцией  $F(k_0, k_1, \dots, k_M)$  конечного числа переменных с помощью метода прямоугольников.

Отрезок  $[a,b]$  , на котором восстанавливается функция  $K(T)$  ,  $T \in [a,b]$  , определялся как множество значений заданных функций  $w_0(x)$  и  $w_S(x,t)$  . Этот отрезок разбивался точками  $\tilde{T}_0 = a$  ,  $\tilde{T}_1$  ,  $\tilde{T}_2$  , ...,  $\tilde{T}_M = b$  на  $M$  частей (они могут быть как равными, так и неравными). Каждой из точек  $\tilde{T}_m$  ( $m = 0, \dots, M$ ) ставилось в соответствие число  $k_m = K(\tilde{T}_m)$  . Искомая функция  $K(T)$

аппроксимировалась непрерывной кусочно-линейной функцией с опорными узлами в точках  $\{(\tilde{T}_m, k_m)\}_{m=0}^M$ , так что

$$K(T) = k_{m-1} + \frac{k_m - k_{m-1}}{\tilde{T}_m - \tilde{T}_{m-1}}(T - \tilde{T}_{m-1}) \quad \text{при} \quad \tilde{T}_{m-1} \leq T \leq \tilde{T}_m, \quad (m = 1, \dots, M).$$

Если в процессе решения задачи температура в точке выходила за границы отрезка  $[a, b]$ , то для определения функции  $K(T)$  использовалась линейная экстраполяция.

Задачи оптимального управления, подобные этой, обычно решаются численно с помощью некоторого метода спуска, который требует знания градиента функционала (4), и при этом крайне важно определять точное значение этого градиента. Использовать аналитическое выражение для градиента функционала при численном решении задачи практически невозможно в силу его сложности (для случая  $n = 1$  оно приведено в [2], для  $n = 2$  - в [3]). Поэтому в предлагаемом алгоритме для вычисления градиента функционала использовалась эффективная методология быстрого автоматического дифференцирования (БАД-методология, см. [4], [5]). Эффективность этой методологии обеспечивается использованием решения сопряженной задачи при вычислении градиента функции. Построение аппроксимации сопряженной задачи, согласованной с выбранной аппроксимацией прямой задачи, и есть основное достоинство БАД-методологии. В результате этого БАД-методология предоставляет канонические формулы, с помощью которых вычисленное значение градиента целевой функции является точным для выбранной аппроксимации задачи оптимального управления.

Многочисленные тестовые расчеты показали высокую эффективность предложенного алгоритма и выявили особенности сформулированной обратной задачи. Представленные ниже примеры, иллюстрируют сказанное. Во всех приведенных примерах полагалось, что  $\Theta = 1$ ,  $C(x) \equiv 1$ .



1). Если в целевом функционале (4) использовать параметр  $\beta(x) = 0$ , то обратная коэффициентная задача может иметь неединственное решение. Например, в [1] рассмотрена одномерная задача ( $0 \leq x \leq 1$ ), для которой функция  $Y(x, t) = \sqrt{2 \cdot (t + 1.5 - x)}$  является решением смешанной задачи (1)-(3) при  $w_0(x) = Y(x, 0)$ ,  $w_S(x, t) = Y(x, t)|_{x \in S}$  и  $K(T) = T^2$ . На рис. 1 представлены два оптимальных управления  $opt_1$  и  $opt_2$ , полученные от разных начальных приближений и не совпадающие с управлением  $K(T) = T^2$ .

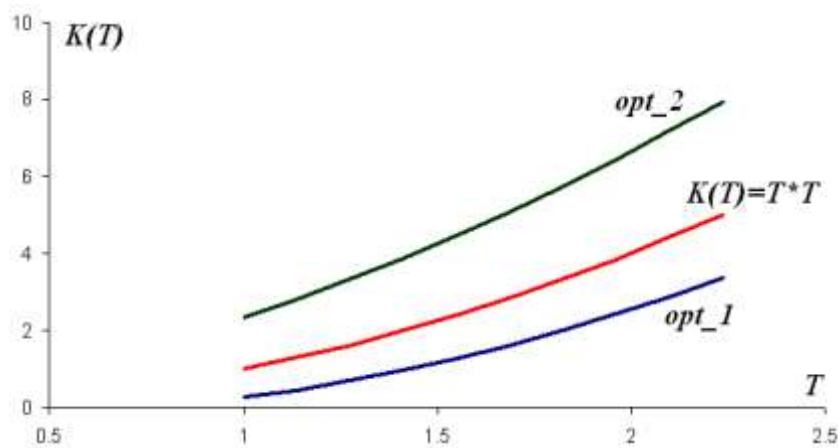


Рис. 1 – Иллюстрация неединственности решения обратной задачи

В [1] приводятся необходимые условия на поле  $Y(x, t)$ , при которых возникает неединственность решения обратной задачи. Для выделения единственного решения сформулированной задачи оптимального управления предлагается дополнительно задавать точку  $T_*$ , в которой искомый коэффициент теплопроводности известен, т.е.  $K_* = K(T_*)$ . Если на каждом шаге процесса минимизации целевого функционала приближенная функция  $K(T)$  проходит через заданную точку  $(T_*, K_*)$ , то решение обратной задачи будет единственным. На рис. 2 проиллюстрирована сходимость приближенных решений обратной задачи к точному решению  $K(T) = T^2$ . Здесь линия, отмеченная цифрой 0, соответствует начальному приближению.

Далее приближения к решению задачи идентификации представлены через несколько итераций и отмечены возрастающими цифрами. Точка, помеченная кружком и имеющая координаты  $(T_*, T_*^2)$ , принадлежит всем приближенным решениям. Важно отметить, что если для решения этой задачи использовать функционал (4) с  $\beta(x) > 0$ , то получалось единственное решение (даже при  $\mu(x, t) \equiv 0$ ).

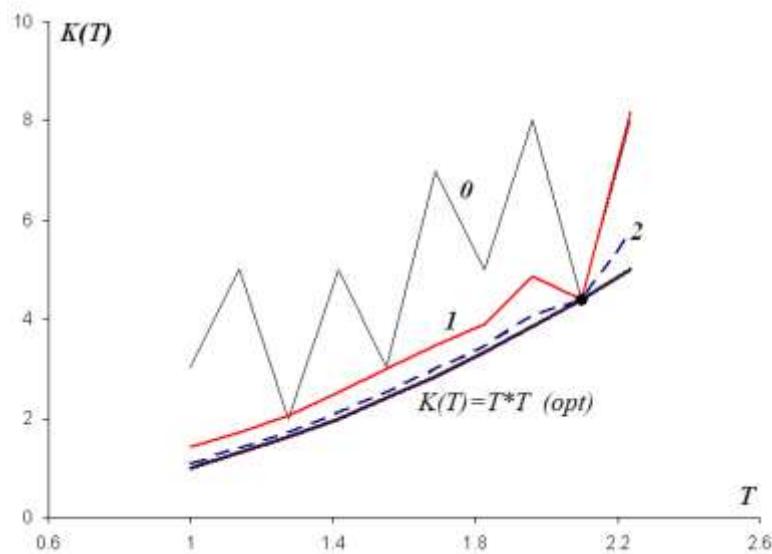


Рис. 2 – Восстановление коэффициента теплопроводности в случае задания одной точки

2). Рассматривается случай, когда экспериментальное поле  $Y(x, t)$  не принадлежит области достижимости полей, определяемой управлениями из допустимого множества. Такое экспериментальное поле определялось как решение следующей начально-краевой задачи:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( (2 + 3Y) \frac{\partial Y}{\partial x} - 0.5 \cdot Y^4 \right) = 0, \quad (x, t) \in \{ (0 < x < 1) \times (0 < t < 1) \},$$

$$Y(0, t) = \cos t, \quad Y(1, t) = t + 1, \quad (0 \leq t \leq 1), \quad Y(x, 0) = 1, \quad (0 \leq x \leq 1),$$

а в функционале (4) полагалось  $\beta(x) = 0$ . На рис. 3 представлены функции  $K(T)$  на разных этапах итерационного процесса. Линия, отмеченная цифрой 0, соответствует начальному приближению. Далее приближения к решению задачи идентификации представлены через несколько итераций и отмечены

возрастающими цифрами. Линия, отмеченная как *opt*, является предельной, полученной после завершения итерационного процесса. Как показывают результаты, представленные на рис. 3, наблюдается уверенная сходимость приближенных значений функции  $K(T)$  к предельной функции. Целевой функционал уменьшился при этом на 2 порядка, а максимум модуля градиента - на 10 порядков. Получаемое оптимальное решение было единственным и не зависело от выбора начального приближения и параметров итерационного процесса.

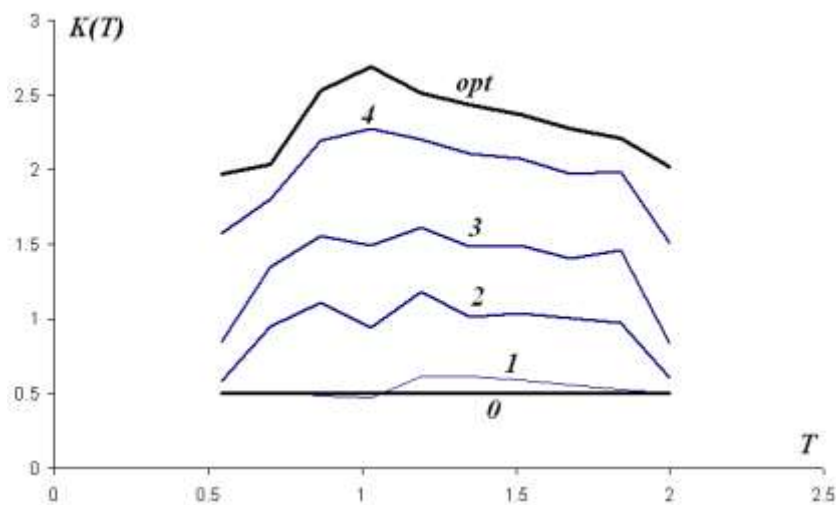


Рис. 3 – Восстановление коэффициента теплопроводности в случае задания экспериментального поля не из области достижимости

3). Было проведено большое число расчетов задачи идентификации (1)-(4) в двумерном случае (см. [3], [6]). Например, экспериментальное поле  $Y(x,t)$  определялось в результате решения прямой задачи (1)-(3) с коэффициентом теплопроводности

$$K_*(T) = \begin{cases} 0.1 \cdot (T - 3) \cdot (T - 6) \cdot (T - 7) + 3.4, & T \geq 3, \\ 1.2 \cdot (T - 3) + 3.4, & T < 3, \end{cases}$$

и с такими условиями на параболической границе области, которые являются там следом функции  $g(x,t) = 9/(x_1 + 2x_2 + 5t + 1)$ ,  $(0 \leq x_1 \leq 1)$ ,  $(0 \leq x_2 \leq 1)$ . В целевом функционале полагалось  $\mu(x,t) \equiv 1$  и  $\beta = 0$ . Анализ построенного

поля температур  $Y(x, y, t)$  позволил определить диапазон изменения температуры:  $a = 1$ ,  $b = 9$ .

Задача оптимизации решалась с использованием подхода, основанного на последовательном увеличении числа  $M$  разбиений отрезка, на котором определяется коэффициент теплопроводности, от  $M = 1$  до  $M = 128$ . На рис. 4 приведены начальное управление (*ini*) и оптимальные управления, полученные для  $M = 4$ ,  $M = 8$  и  $M = 128$  (*opt*). Видно, что уже при  $M = 8$  получается практически приемлемое решение. Что касается решение для  $M = 128$  (*opt*), то здесь целевой функционал уменьшился на 15 порядков, максимум модуля градиента - на 11 порядков, а отклонение полученного коэффициента теплопроводности  $K(T)$  от его аналитического значения  $K_*(T)$  не превосходило  $10^{-7}$ . Следует отметить, что в этом примере решение обратной задачи единственно. Расчеты, выполненные при разных параметрах процесса оптимизации (выбор начального приближения, размеры расчетной сетки, число разбиений интервала по температуре, параметры алгоритма градиентного спуска), всегда приводили к одному и тому же решению.

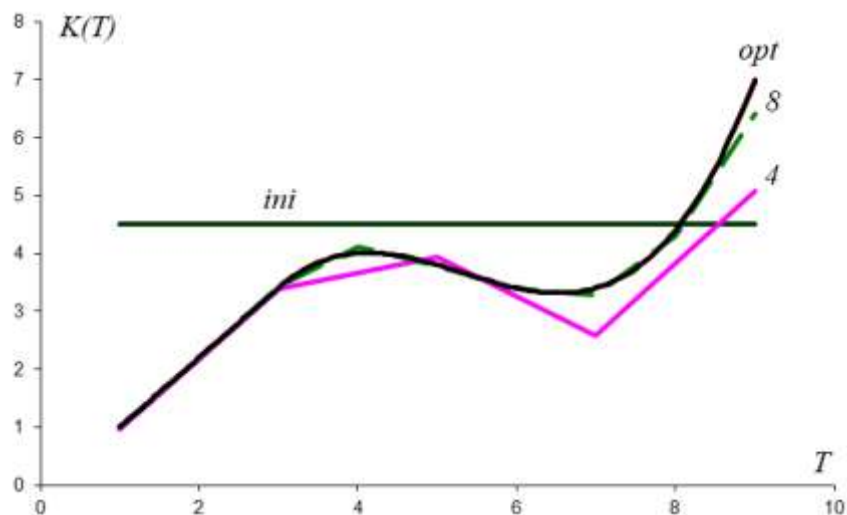


Рис. 4 – Восстановление коэффициента теплопроводности в двумерном случае

Этот же пример рассматривался в случае, когда экспериментальная температура измерялась в отдельных точках. Весовая функция  $\mu(x, t)$  в

функционале (4) имела при этом вид  $\mu(x, t) = \sum_{i,j=1}^3 \delta(x_1 - x_{1i}, x_2 - x_{2j})$ , где  $x_{1i}$

и  $x_{2j}$  являлись соответствующими компонентами вектора  $\|1/6, 1/2, 5/6\|^T$ .

Из-за выбора весовой функции целевой функционал не зависел от значений коэффициента теплопроводности при температурах  $T > 6$ . Поэтому восстановить этот коэффициент удалось на более узком интервале  $T \in [0, 6]$ .

Но на всем этом интервале он восстанавливается с точностью  $10^{-7}$  в норме  $C$ .

Приведенные выше исследования сделаны в предположении, что все исходные данные точные. В данном случае параметр  $\varepsilon$  в целевом функционале (4) полагался равным нулю.

4). Была проведена большая серия расчетов, призванных оценить влияние погрешности в экспериментальных данных на точность получаемого решения обратной задачи (см. [7]). Возмущенные экспериментальные данные строились путем наложения на невозмущенные данные некоторого случайного поля. Как показало численное исследование устойчивости получаемых решений, возмущение искомого коэффициента теплопроводности имеет тот же порядок, что и вызвавшие его возмущения в экспериментальных данных.

### **Заключение**

В работе предложен алгоритм, позволяющий идентифицировать коэффициент теплопроводности по известному температурному полю или по тепловому потоку на границе объекта. Проведенные исследования позволили заключить, что при решении задач, возникающих на практике, рекомендуется использовать поток тепла на всей границе объекта. Это ускоряет процесс получения оптимального решения и повышает его точность.

Найдено, что градиент целевого функционала распределен по температуре сильно неравномерно. Это приводит к заметному ухудшению

сходимости итерационного процесса в целом. Эффективно устранить описанную трудность при решении задачи позволил подход, основанный на последовательном увеличении числа  $M$  разбиений отрезка  $[a, b]$ . Начинать процесс желательно с  $M = 1$ . После получения оптимального решения его следует использовать в качестве начального приближения для варианта с  $M = 2$ . Получив оптимальное решение для  $M = 2$ , использовать его в качестве начального приближения для  $M = 4$ , и т.д.

Особо хочется остановиться на сравнении результатов решения задачи идентификации коэффициента теплопроводности в двух различных постановках:  $\mu(x, t) > 0$ ,  $\beta(x) \equiv 0$  (функционал "поле") и  $\mu(x, t) \equiv 0$ ,  $\beta(x) > 0$  (функционал "поток").

Использование функционала "поле" может приводить к неединственности решения задачи. При исследовании большого числа задач с функционалом "поток" никогда не приходилось сталкиваться с неединственностью решения.

Решение одной и той же задачи идентификации коэффициента теплопроводности, но с разными целевыми функционалами, показало, что использование функционала "поток" приводит к более высокой точности идентификации коэффициента, чем при использовании функционала "поле" (и это несмотря на то, что в случае функционала "поле" условий (экспериментальных данных) много больше, чем в случае функционала "поток").

В пользу использования функционала "поток" при решении задач идентификации коэффициента теплопроводности говорит и то, что тепловой поток на границе объекта замерить проще, чем температуру в самом объекте.

Предложенный алгоритм решения обратной коэффициентной задачи продемонстрировал свою эффективность и может быть применен к решению других обратных задач.

## Литература

1. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1989.
2. Зубов В.И. Применение методологии быстрого автоматического дифференцирования к решению обратной коэффициентной задачи для уравнения теплопроводности // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2016. Т. 56. № 10. С. 1760–1774.
3. Албу А.Ф., Зубов В.И. Восстановление коэффициента теплопроводности вещества по поверхностному тепловому потоку // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2018, том 58, № 12, С. 1992–2017.
4. Евтушенко Ю.Г. Оптимизация и быстрое автоматическое дифференцирование. М.: ВЦ им. А.А.Дородницына РАН, 2013. 144 с.
5. Evtushenko Y.G. Computation of exact gradients in distributed dynamic systems // Optimization Methods and Software. 1998. V. 9. P. 45–75.
6. Албу А.Ф., Зубов В.И. О восстановлении коэффициента теплопроводности вещества по температурному полю // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2018, том 58, № 10, С. 1642–1657.
7. Albu A., Zubov V. On the Stability of the Algorithm of Identification of the Thermal Conductivity Coefficient. In: Evtushenko Y., Jaćimović M., Khachay M., Kochetov Y., Malkova V., Posypkin M. (eds) Optimization and Applications. OPTIMA 2018. Communications in Computer and Information Science, vol 974. Springer, Cham, (2019).

УДК 519.626

## **Идентификация разрывного коэффициента теплопроводности с помощью оптимизационного метода второго порядка<sup>3</sup>**

Албу А.Ф.<sup>1,2</sup>, д.ф.-м.н.

alla.albu@mail.ru

<sup>1</sup>*Вычислительный центр им. А.А. Дородницына Федерального исследовательского центра «Информатика и управление» Российской академии наук*

<sup>2</sup>*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)*

### ***Аннотация:***

*Рассматривается задача определения разрывного коэффициента теплопроводности вещества с помощью экспериментально полученных данных. Для решения обратной задачи предложен оптимизационный метод второго порядка сходимости.*

### ***Ключевые слова:***

*уравнение теплопроводности, обратные коэффициентные задачи, быстрое автоматическое дифференцирование, алгоритм численного решения, метод Левенберга - Марквардта.*

---

<sup>3</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№ 17-07-00493 а)



Обратные задачи возникают в самых разных областях науки, и постановки их весьма разнообразны. Связано это с растущими запросами практики. Например, иногда некоторые характеристики новых материалов бывают неизвестными, и для их определения прибегают к решению обратных задач.

В настоящей работе рассмотрена одна из возможных постановок такой обратной коэффициентной задачи. Ее рассмотрение проводилось на основе первой краевой задачи для одномерного нестационарного уравнения теплопроводности, когда возникает необходимость восстановления коэффициента теплопроводности по заданному температурному полю. Рассмотрен случай, когда искомый коэффициент может быть разрывным. Обратная коэффициентная задача сводилась к вариационной задаче. В качестве целевого функционала выбрано среднеквадратичное отклонение распределения температурного поля от экспериментальных значений.

Рассматривается слой материала ширины  $L$ . Температура этого слоя в начальный момент времени известна. Также известно, как изменяется со временем температура на краях этого слоя. Распределение температурного поля в слое в каждый момент времени описывается решением следующей начально-краевой (смешанной) задачи:

$$C(x) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( K(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right) = 0, \quad (x,t) \in Q \quad (1)$$

$$T(x,0) = w_0(x), \quad (0 \leq x \leq L), \quad (2)$$

$$T(0,t) = w_1(t), \quad T(L,t) = w_2(t) \quad (0 \leq t \leq \Theta). \quad (3)$$

Здесь  $x$  - декартова координата точки в слое;  $t$  - время;  $Q = \{ (0 < x < L) \times (0 < t \leq \Theta) \}$ ;  $T(x,t)$  - температура вещества в точке с координатой  $x$  в момент времени  $t$ ;  $C(x)$  - объемная теплоемкость вещества;  $K(T)$  - коэффициент теплопроводности;  $w_0(x)$  - заданная температура слоя в начальный момент времени;  $w_1(t)$  - заданная

температура на левом краю слоя;  $w_2(t)$  – заданная температура на правом краю слоя. Объемная теплоемкость  $C(x)$  вещества считается известной функцией координат.

Если зависимость коэффициента теплопроводности  $K(T)$  от температуры  $T$  известна, то, решая смешанную задачу (1)-(3), найдем распределение температуры  $T(x,t)$  в  $\bar{Q}$ . Задачу (1)-(3) ниже будем называть прямой задачей.

Если же зависимость коэффициента теплопроводности материала от температуры неизвестна, то представляет большой интерес задача определения этой зависимости. Одной из возможных постановок такой задачи (эта задача относится к классу задач идентификации параметров модели) является следующая: найти такую зависимость коэффициента теплопроводности  $K(T)$  от температуры  $T$ , при которой температурное поле  $T(x,t)$ , полученное в результате решения сформулированной задачи (1)-(3), мало отличается от поля  $Y(x,t)$ , полученного экспериментально. Мерой отклонения этих функций может служить величина

$$\Phi(K(T)) = \int_0^L \int_0^t [T(x,t) - Y(x,t)]^2 \cdot \mu(x,t) dxdt +, \quad (4)$$

где  $\mu(x,t) \geq 0$  – заданная весовая функция. Таким образом, задача оптимального управления состоит в определении оптимального управления  $K(T)$  и соответствующего решения  $T(x,t)$  задачи (1)-(3), при котором функционал (4) достигает минимального значения. Задача рассмотрена в предположении, что все исходные данные – точные.

Для численного решения задачи область  $\bar{Q}$  разбивается сеточными линиями  $\{\tilde{x}_i\}_{i=0}^I$  и  $\{\tilde{t}^j\}_{j=0}^J$  на ряд прямоугольников. В каждом узле  $(\tilde{x}_i, \tilde{t}^j)$  расчетной области  $\bar{Q}$ , характеризуемом парой индексов  $(i, j)$ , все функции задаются своими значениями в точке  $(\tilde{x}_i, \tilde{t}^j)$  (например,  $T(\tilde{x}_i, \tilde{t}^j) = T_i^j$ ). В

каждом из полученных прямоугольников требуется выполнение закона теплового баланса. В результате приходим к следующей конечно-разностной схеме, аппроксимирующей указанную выше смешанную задачу:

$$C_i(h_i + h_{i-1}) \cdot T_i^j - \sigma \tau^j (K(T_i^j) + K(T_{i+1}^j)) \cdot \frac{T_{i+1}^j - T_i^j}{h_i} + \sigma \tau^j (K(T_i^j) + K(T_{i-1}^j)) \cdot \frac{T_i^j - T_{i-1}^j}{h_{i-1}} = D_i^j, \quad i = \overline{1, I-1}, \quad j = \overline{1, J}, \quad (5)$$

где 
$$D_i^j = C_i(h_i + h_{i-1})T_i^{j-1} + (1 - \sigma)\tau^j (K(T_i^{j-1}) + K(T_{i+1}^{j-1})) \frac{T_{i+1}^{j-1} - T_i^{j-1}}{h_i} - (1 - \sigma)\tau^j (K(T_i^{j-1}) + K(T_{i-1}^{j-1})) \frac{T_i^{j-1} - T_{i-1}^{j-1}}{h_{i-1}}.$$

Здесь  $\sigma$  – весовой параметр,

$$h_i = \tilde{x}_{i+1} - \tilde{x}_i, \quad (i = \overline{0, I-1}), \quad \tau^j = \tilde{t}^j - \tilde{t}^{j-1}, \quad (j = \overline{1, J}),$$

$$T_i^0 = (w_0)_i, \quad (i = \overline{0, I}), \quad T_0^j = w_1^j, \quad T_I^j = w_2^j, \quad (j = \overline{0, J}).$$

Полученная система нелинейных алгебраических уравнений решается итерационным методом с привлечением метода прогонки (см. [1]). С помощью описанного подхода решалась прямая задача и находилась функция  $T(x, t)$  (точнее, её аппроксимация  $T_i^j$ ).

Функционал (4) аппроксимировался функцией  $F(k_0, k_1, \dots, k_M)$  конечного числа переменных следующим образом:

$$\Phi(K(T)) \approx F = \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^{I-1} ((T_i^j - Y_i^j)^2 \cdot \mu_i^j h_i \tau^j).$$

Отрезок  $[a, b]$ , на котором восстанавливается функция  $K(T)$ ,  $T \in [a, b]$ , определялся как множество значений заданных функций  $w_0(x)$ ,  $w_1(t)$  и  $w_2(t)$ . Этот отрезок разбивался точками  $\tilde{T}_0 = a$ ,  $\tilde{T}_1$ ,  $\tilde{T}_2$ , ...,  $\tilde{T}_M = b$  на  $M = 2q + 1$  частей. Каждой из точек  $\tilde{T}_m$  ( $m = 0, \dots, M$ ) ставилось в соответствие число  $k_m = K(\tilde{T}_m)$ . Искомая функция  $K(T)$  аппроксимировалась непрерывной

кусочно-линейной функцией с опорными узлами в точках  $\{(\tilde{T}_m, k_m)\}_{m=0}^M$ , так что

$$K(T) = k_{m-1} + \frac{k_m - k_{m-1}}{\tilde{T}_m - \tilde{T}_{m-1}} (T - \tilde{T}_{m-1}) \quad \text{при} \quad \tilde{T}_{m-1} \leq T \leq \tilde{T}_m, \quad (m = 1, \dots, M).$$

Если в процессе решения задачи температура в точке выходила за границы отрезка  $[a, b]$ , то для определения функции  $K(T)$  использовалась линейная экстраполяция.

Задачи оптимального управления, подобные этой, обычно решаются численно с помощью некоторого метода спуска. В работах [2]-[4] предложен алгоритм решения такого рода задач, который использует вычисленный с помощью методологии Быстрого Автоматического Дифференцирования (БАД-методология, см. [5], [6]) градиент целевого функционала. В настоящей работе исследуется возможность применения БАД-методологии для решения сформулированной оптимизационной задачи методами второго порядка.

Для этого, вначале построим вектор-функцию  $\vec{W} = \{W_n\}_{n=1}^N$ , которая состоит из  $N = (I - 1)J$  компонент:

$$W_n^{ij} = (T_i^j - Y_i^j) \cdot \sqrt{\mu_i^j h_i \tau^j}, \quad n = 1, 2, \dots, (I - 1)J, \quad (i = \overline{1, I - 1}, j = \overline{1, J}).$$

Здесь каждой паре индексов  $(i, j)$  соответствует свой индекс  $n$ .

Заметим, что функции  $W_n^{ij}$ ,  $(n = \overline{1, N})$  – это сложные функции, которые в общем случае зависят от компонент вектора управлений  $(k_0, k_1, \dots, k_M)^T$  и от фазовых переменных  $T_i^j$ . В свою очередь, компоненты  $\{k_m\}_{m=0}^M$  и фазовые переменные  $T_i^j$  ( $i = \overline{0, I}, j = \overline{0, J}$ ) связаны между собой системой уравнений (5). Для каждой сложной функции  $W_n$ ,  $(n = \overline{1, N})$  с помощью БАД-методологии найдем ее градиент по компонентам вектора  $(k_0, k_1, \dots, k_M)^T$ .

Дискретные сопряженные задачи для вычисления импульсов  $p_i^j$ , ( $i = \overline{1, I-1}$ ,  $j = \overline{1, J}$ ), которые соответствуют каждой целевой функции  $W_n$ , ( $n = \overline{1, N}$ ) имеют вид:

$$\begin{aligned}
 p_i^j = & \left\{ b_{i-1}^j \cdot [K(T_{i-1}^j) + U_i^j - K'(T_i^j) \cdot T_{i-1}^j] \right\} \cdot p_{i-1}^j + \\
 & + \left\{ b_i^j \cdot [K'(T_i^j) \cdot T_{i+1}^j - U_i^j - K(T_{i+1}^j)] - a_i^j \cdot [K(T_{i-1}^j) + U_i^j - K'(T_i^j) \cdot T_{i-1}^j] \right\} \cdot p_i^j + \\
 & + \left\{ -a_{i+1}^j \cdot [K'(T_i^j) \cdot T_{i+1}^j - U_i^j - K(T_{i+1}^j)] \right\} \cdot p_{i+1}^j + \\
 & + \left\{ c_{i-1}^{j+1} \cdot [K(T_{i-1}^j) + U_i^j - K'(T_i^j) \cdot T_{i-1}^j] \right\} \cdot p_{i-1}^{j+1} + \\
 & + \left\{ -a_{i+1}^j \cdot [K'(T_i^j) \cdot T_{i+1}^j - U_i^j - K(T_{i+1}^j)] \right\} \cdot p_{i+1}^j + \\
 & + \left\{ c_{i-1}^{j+1} \cdot [K(T_{i-1}^j) + U_i^j - K'(T_i^j) \cdot T_{i-1}^j] \right\} \cdot p_{i-1}^{j+1} + \\
 & + \left\{ 1 + c_i^{j+1} \cdot [K'(T_i^j) \cdot T_{i+1}^j - U_i^j - K(T_{i+1}^j)] \right\} \cdot p_i^{j+1} - \\
 & - \left\{ d_i^{j+1} \cdot [K(T_{i-1}^j) + U_i^j - K'(T_i^j) \cdot T_{i-1}^j] \right\} \cdot p_i^{j+1} + \\
 & + \left\{ -d_{i+1}^{j+1} \cdot [K'(T_i^j) \cdot T_{i+1}^j - U_i^j - K(T_{i+1}^j)] \right\} \cdot p_{i+1}^{j+1} + \frac{\partial W_n}{\partial T_i^j},
 \end{aligned}$$

где полагается, что

$$p_i^{j+1} = 0, \quad i = \overline{1, I}; \quad p_0^j = p_I^j = 0, \quad j = \overline{1, J},$$

$$\begin{aligned}
 a_i^j &= \frac{\sigma \tau^j}{C_i h_{i-1} (h_i + h_{i-1})}, & b_i^j &= \frac{\sigma \tau^j}{C_i h_i (h_i + h_{i-1})}, \\
 c_i^j &= \frac{(1 - \sigma) \tau^j}{C_i h_i (h_i + h_{i-1})}, & d_i^j &= \frac{(1 - \sigma) \tau^j}{C_i h_{i-1} (h_i + h_{i-1})},
 \end{aligned}$$

$$K'(T_i^j) = \frac{dK(T)}{dT}(T_i^j) = \frac{k_m - k_{m-1}}{\tilde{T}_m - \tilde{T}_{m-1}}, \quad (\text{индекс } m \text{ определяется условием}$$

$$\tilde{T}_{m-1} \leq T \leq \tilde{T}_m, \quad m = 1, \dots, M),$$

$$U_i^j = \frac{\partial(K(T) \cdot T)}{\partial T}(T_i^j) = K'(T_i^j) \cdot T_i^j + K(T_i^j),$$

$$\partial W_n^{ij} / \partial T_i^j = \sqrt{\mu_i^j h_i \tau^j}.$$

В соответствии с БАД-методологией, компоненты градиента функций  $W_n$ , ( $n = \overline{1, N}$ ) относительно компонент вектора  $\{k_m\}_{m=0}^M$  вычисляются по формулам:

$$\frac{\partial W_n^{rs}}{\partial k_m} = \left( \sum_{l=0}^J \sum_{p=0}^l \left( \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^{l-1} \frac{\partial \Psi_i^j}{\partial K(T_p^l)} \cdot p_i^j \right) \cdot \frac{\partial K(T_p^l)}{\partial k_m} \right) \sqrt{\mu_r^s h_r \tau^s}. \quad (6)$$

Необходимо подчеркнуть, что сопряженные переменные  $p_i^j$ , которые фигурируют в этих формулах, – разные для каждого  $n = \overline{1, N}$ , и соответствующие сопряженные задачи решаются для каждого  $n$  отдельно.

Что касается множителей  $\frac{\partial K(T_p^l)}{\partial k_m}$ , присутствующих в формуле (6), то они

должны вычисляться так:

$$\frac{\partial K(T_p^l)}{\partial k_{m-1}} = 1 - \frac{T_p^l - \tilde{T}_{m-1}}{\tilde{T}_m - \tilde{T}_{m-1}}, \quad \frac{\partial K(T_p^l)}{\partial k_m} = \frac{T_p^l - \tilde{T}_{m-1}}{\tilde{T}_m - \tilde{T}_{m-1}},$$

где индекс  $m$  определяется условием  $\tilde{T}_{m-1} \leq T \leq \tilde{T}_m$ , ( $m = 1, \dots, M$ ).

Наконец, можно построить Якобиан  $\vec{\Omega} = \{\Omega_{nm}\}$  вектор-функции  $\vec{W}$ . Матрица  $\vec{\Omega}$  состоит из  $N$  строк и  $(M+1)$  столбцов. Каждая  $n$ -я строка состоит из  $(M+1)$  элементов:  $\Omega_{nm} = \frac{\partial W_n}{\partial k_m}$ , ( $n = \overline{1, N}$ ,  $m = \overline{0, M}$ ). Важно

отметить, что полученные таким образом элементы Якобиана вычисляются с машинной точностью.

В качестве метода второго порядка сходимости при решении оптимизационной задачи был использован метод Левенберга-Марквардта. Согласно этого алгоритма вектор  $\vec{k} = \{ k_m \}_{m=0}^M$  меняется на каждой последующей итерации  $(s + 1)$  по формуле:  $\vec{k}_{s+1} = \vec{k}_s + \vec{r}_s$ . Направление поиска Левенберга - Марквардта определяется из следующей системы линейных алгебраических уравнений:

$$\left[ \Omega^T(\vec{k}_s)\Omega(\vec{k}_s) + \lambda_s \text{diag}\left(\Omega^T(\vec{k}_s)\Omega(\vec{k}_s)\right) \right] \vec{r}_s = -\Omega^T(\vec{k}_s)\vec{W}(\vec{k}_s).$$

Были выполнены исследования, касающиеся алгоритма нахождения  $\lambda_s$  на каждом шаге спуска. Для рассматриваемой здесь обратной задачи они вычисляются по формуле:

$$\lambda_s = \alpha \cdot \max_{0 \leq m \leq M} \left( \text{diag}\left(\Omega^T(\vec{k}_s)\Omega(\vec{k}_s)\right) \right),$$

где  $\alpha$  – некоторая неотрицательная постоянная, своя для каждой рассматриваемой конкретной задаче.

Эффективность этого метода была проверена на примере со следующими параметрами:

$$\begin{aligned} L=1, & \quad \Theta=1, & \quad C(x) \equiv 1, \\ w_0(x) = 2x, & \quad w_1 = 0, & \quad w_2 = 2, \\ \mu(x, t) \equiv 1 & \quad , & \quad a = 0, & \quad b = 2. \end{aligned}$$

"Экспериментальное" температурное поле определяется как решение прямой

задачи (1)-(3) с 
$$K(T) = \begin{cases} 1, & T < 1, \\ 3, & T \geq 1. \end{cases}$$

На первых  $q$  подинтервалов полагаем  $K(T) = 1$ , на подинтервалах  $(q + 2), (q + 3), \dots, (2q + 1)$  полагаем  $K(T) = 3$ , на подинтервале  $(q + 1)$   $K(T)$  является линейной функцией, которая меняется от 1 до 3.

При решении прямой и сопряженной задач использовалась равномерная сетка с параметрами  $I = 300$  (количество интервалов вдоль оси  $x$ ),  $J = 6000$  (количество интервалов вдоль оси  $t$ ), которая обеспечивает достаточную точность вычисления поля температур и поля импульсов. Отрезок  $[a, b]$  разбивался на 79 интервалов ( $M = 2q + 1 = 79$ ). Параметр  $\sigma = 0.55$ . В качестве начального приближения была выбрана функция  $K(T) = T$ . Константа  $\alpha$ , которая фигурирует в методе Левенберга – Марквардта, равнялась 0.001.

На рис. 1 представлены начальные и оптимальные управления. Значение целевого функционала изменилось от  $\Phi_{ini} = 9.486260 \cdot 10^{-3}$  на начальном приближении ( $K_{ini}(T) = T$ ) к коэффициенту теплопроводности до  $\Phi_{opt} = 2.610176 \cdot 10^{-28}$  на оптимальном управлении. Коэффициент теплопроводности восстановился с точностью  $10^{-12}$  в норме  $C$ .

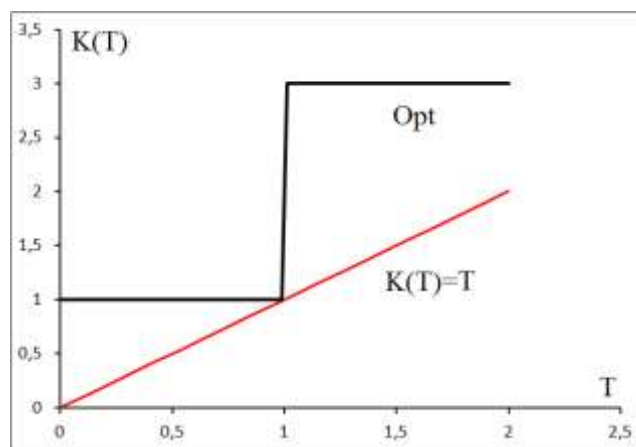


Рис. 1 – Начальное и оптимальное управления

Численное исследование устойчивости решений рассматриваемой обратной коэффициентной задачи рассмотрено в работе [7].

### Заключение

В работе предложен алгоритм, позволяющий идентифицировать коэффициент теплопроводности по известному температурному полю в том случае, когда искомый коэффициент может быть разрывным. Элементы



матрицы Якоби, необходимые для реализации метода Левенберга-Марквардта, вычисляются с помощью методологии быстрого автоматического дифференцирования. Эта методология позволяет вычислять указанный выше Якобиан с машинной точностью, а это, в свою очередь, сильно ускоряет сходимость оптимизационного метода.

Проведенные исследования позволили заключить, что предложенный алгоритм решения обратной коэффициентной задачи продемонстрировал свою эффективность и может быть применен к решению других обратных задач.

#### Литература

1. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1989.
2. Зубов В.И. Применение методологии быстрого автоматического дифференцирования к решению обратной коэффициентной задачи для уравнения теплопроводности // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2016. Т. 56. № 10. С. 1760–1774.
3. Албу А.Ф., Зубов В.И. О восстановлении коэффициента теплопроводности вещества по температурному полю // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2018, том 58, № 10, С. 1642–1657.
4. Албу А.Ф., Зубов В.И. Восстановление коэффициента теплопроводности вещества по поверхностному тепловому потоку // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2018, том 58, № 12, С. 1992–2017.
5. Евтушенко Ю.Г. Оптимизация и быстрое автоматическое дифференцирование. М.: ВЦ им. А.А.Дородницына РАН, 2013. 144 с.
6. Evtushenko Y.G. Computation of exact gradients in distributed dynamic systems // Optimization Methods and Software. 1998. V. 9. P. 45–75.
7. Albu A., Zubov V. On the Stability of the Algorithm of Identification of the Thermal Conductivity Coefficient. In: Evtushenko Y., Jaćimović M., Khachay M., Kochetov Y., Malkova V., Posypkin M. (eds) Optimization and Applications.

OPTIMA 2018. Communications in Computer and Information Science, vol 974. Springer, Cham, (2019).

**Системные требования:** Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с экрана.

**Использованное программное обеспечение:** Microsoft Office Word 2010

*Статьи представлены в авторской редакции*

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование  
несут ответственность авторы публикаций

**Объем издания:** 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»  
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

МИНИСТЕРСТВО СВЯЗИ И МАССОВЫХ  
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

**РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
обязательного федерального экземпляра  
электронного издания

№ 59517

Электронное издание на 1 CD-R

«Роль фундаментальных исследований при реализации  
Стратегических направлений развития материалов  
и технологий их переработки на период до 2030 года:  
V Всероссийская научно-техническая конференция,  
28 июня 2019 г., г. Москва: материалы конференции:  
электронное издание. Москва, 2019.  
ISBN 978-5-905217-45-6» (© 2019 ФГУП "ВИАМ")

зарегистрировано 02 августа 2019 г. и ему присвоен  
номер государственной регистрации 0321902541.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-  
исследовательский институт авиационных материалов".



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

*Т.В. Плескачева*

Т.В. Плескачева

Дата выдачи: 02 августа 2019 г.