

# Вестник Российского фонда фундаментальных исследований

№ 1 (85) январь–март 2015 года

**Основан в 1994 году**

Зарегистрирован Комитетом РФ по печати, рег. № 012620 от 03.06.1994 г.

Сетевая версия зарегистрирована Роскомнадзором, рег. № ФС77-61404 от 10.04.2015

**Учредитель**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение  
«Российский фонд фундаментальных исследований»**

Главный редактор В.Я. Панченко,  
заместитель главного редактора В.В. Квардаков,  
тематический редактор Е.Н. Каблов

**Редакционная коллегия:**

В.А. Геловани, Ю.Н. Кульчин, В.П. Матвеевко, Е.И. Моисеев,  
А.С. Сигов, Р.В. Петров, И.Б. Федоров, В.В. Ярмолюк,  
П.П. Пашинин, В.П. Кандидов, В.А. Шахнов

**Редакция:**

В.С. Бараева, А.П. Симакова, Н.В. Круковская

**Адрес редакции:**

119991, Москва, Ленинский проспект, 32а

Тел.: (499) 586-02-00

e-mail: [pressa@rfbr.ru](mailto:pressa@rfbr.ru)



# Russian Foundation for Basic Research Journal

N 1 (85) January-March 2015

## **Founded in 1994**

Registered by the Committee of the Russian Federation for Printed Media, 012620 of 03.06.1994 (print)

Registered by the Roskomnadzor FS77-61404 of 10.04.2015 (online)

## **The Founder**

**Federal State Institution**

**"Russian Foundation for Basic Research"**

Editor-in-Chief V. Panchenko,

Deputy Chief Editor V. Kvardakov,

Themed Issue Editor E. Kablov

## **Editorial Board:**

V. Gelovani, J. Kulchin, V. Matveenko, E. Moiseev,

A. Sigov, R. Petrov, I. Fedorov, V. Yarmolyuk,

P. Pashinin, V. Kandidov, V. Shakhnov

## **Editorial:**

V. Baraeva, A. Simakova, N. Krukovskaya

## **Editorial address:**

32a Leninsky Prospect, Moscow, 119991, Russia

Tel.: (499) 586-02-00

e-mail: [pressa@rfbr.ru](mailto:pressa@rfbr.ru)

## «Вестник РФФИ»

№1 (85) январь–март 2015 г. (Приложение к «Информационному бюллетеню РФФИ» №22)

## КОЛОНКА ТЕМАТИЧЕСКОГО РЕДАКТОРА

О редакторе тематического блока академике Е.Н. Каблове . . . . .	5
<i>Е.Н. Каблов</i>	
Аннотация к тематическому блоку . . . . .	8

## ТЕМАТИЧЕСКИЙ БЛОК, ПОСВЯЩЕННЫЙ ФУНДАМЕНТАЛЬНОМУ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ

<i>Н.В. Петрушин, Е.С. Елютин, Е.В. Филонова, Р.М. Назаркин</i> Сегрегация легирующих элементов в процессе кристаллизации с плоским фронтом $\gamma'$ -упрочненного Co–Al–W–Ta жаропрочного сплава . . . . .	11
<i>Н.А. Ночовная, П.В. Панин, Е.Б. Алексеев, А.В. Новак</i> Закономерности формирования структурно-фазового состояния сплавов на основе орто- и гамма-алюминидов титана в процессе термомеханической обработки . . . . .	18
<i>О.А. Базылева, Э.Г. Аргинбаева, Е.Ю. Туренко, В.Г. Колодочкина</i> Формирование структурно-фазового состояния жаропрочного интерметаллидного сплава на основе никеля . . . . .	27
<i>В.В. Сидоров, П.Г. Мин, В.Т. Бурцев, Д.Е. Каблов, В.Е. Вадеев</i> Компьютерное моделирование и экспериментальное исследование реакций рафинирования в вакууме сложнолегированных ренийсодержащих никелевых расплавов от примесей серы и кремния . . . . .	32
<i>Е.Б. Чабина, Е.В. Филонова, Б.С. Ломберг, М.М. Бакрадзе</i> Влияние лантаноидов на структуру жаропрочных никелевых сплавов . . . . .	38
<i>Д.В. Гращенков, В.А. Ломовской, О.В. Басаргин, Ю.А. Балинова, В.Г. Бабашов, В.Г. Максимов, С.Г. Кольшев</i> Исследование диссипативных процессов методами статической и динамической механической релаксации в полидисперсной керамике на основе муллита, упрочненного диоксидом циркония . . . . .	47
<i>С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков, П.С. Мараховский, Ю.И. Меркулова, А.К. Шведкова</i> Влияние структуры эпоксинаноконкомпозита с углеродными нанотрубками на процессы сорбции-десорбции влаги . . . . .	54
<i>Э.К. Кондрашов, Н.С. Китаева, Ю.М. Ширякина, А.А. Новикова, Н.Е. Малова, А.А. Шимкин, С.А. Пономаренко, А.В. Апальков, И.А. Федосов</i> Химическая модификация разветвленных полиорганосилоксанов как метод молекулярного дизайна для решения задачи создания полимерной основы высокотермостойких покрытий холодного отверждения . . . . .	60

# «RFBR JOURNAL»

N 1 (85) January–March 2015 (Supplement to «Information Bulletin of RFBR» N 22)

## THEMED ISSUE EDITOR'S COLUMN

About the Themed Issue Editor E. Kablov .....	5
<i>E.N. Kablov</i>	
Abstract of the Thematic Section .....	8

## THEMATIC SECTION: THE FUNDAMENTAL MATERIALS SCIENCE

<i>N.V. Petrushin, E.S. Elyutin, E.V. Filonova, R.M. Nazarkin</i>	
<b>Segregation of alloying elements during solidification with a planar front <math>\gamma'</math>-strengthened Co–Al–W–Ta-base superalloy .....</b>	<b>11</b>
<i>N.A. Nochovnaya, P.V. Panin, E.B. Alekseev, A.V. Novak</i>	
<b>Structure and phase composition regularities in titanium alloys based on ortho and gamma aluminides upon thermo-mechanical treatment thereof .....</b>	<b>18</b>
<i>O.A. Bazyleva, E.G. Arginbaeva, E.Yu. Turenko, V.G. Kolodochkina</i>	
<b>The formation of structural-phase state of heat resistant intermetallic nickel-based alloy during heat treatment .....</b>	<b>27</b>
<i>V.V. Sidirov, P.G. Min, V.T. Burtsev, D.E. Kablov, V.E. Vadeev</i>	
<b>Computer simulation technique and experimental investigation of the sulfur and silicon impurity vacuum refining reaction of the rhenium containing nickel-based complex melts .....</b>	<b>32</b>
<i>E.B. Chabina, E.V. Filonova, B.S. Lomberg, M.M. Bakradze</i>	
<b>Influence of lanthanoids on structure of heat resisting nickel alloys .....</b>	<b>38</b>
<i>D.V. Grashchenkov, V.A. Lomovskoy, O.V. Basargin, J.A. Balinova, V.G. Babashov, V.G. Maksimov, S.G. Kolyshev</i>	
<b>Dissipative processes investigations by means of the static and dynamic mechanical relaxation methods in polydisperse zirconia-reinforced mullite ceramics .....</b>	<b>47</b>
<i>S.V. Kondrashov, G.Yu. Yurkov, P.S. Marakhovskii, Yu.I. Merkulova, A.K. Shedkova</i>	
<b>Influence of epoxy nanocomposites structure with carbon nanotubes on the moisture sorption-desorption processes. ....</b>	<b>54</b>
<i>E.K. Kondrashov, N.S. Kitaeva, Yu.M. Shiryakina, A.A. Novikova, N.E. Malova, A.A. Shimkin, S.A. Ponomarenko, A.V. Apalkov, I.A. Fedosov</i>	
<b>Chemical modification of branched polyorganosiloxanes as a molecular design method for the solution of a creation problem of a polymeric basis for high-heat-resistant coatings with a cold curing .....</b>	<b>60</b>



## Государственные награды, звания и премии:

- Кавалер орденов «За заслуги перед Отечеством» *IV* степени (2002) и *III* степени (2008)
- Кавалер ордена Почета (1998)
- Награжден Почетной грамотой Президента Российской Федерации (2012)
- Присвоено звание «Почетный деятель науки и техники города Москвы» (2012)
- Кавалер ордена Славы III степени Республики Мордовия (2012)
- Лауреат Государственной премии СССР в области науки и техники (1987)
- Лауреат государственной премии РФ в области науки и техники (1999)
- Лауреат премий Правительства РФ за разработку и создание новой техники (2002, 2011)
- Лауреат Международной премии им. А.П. Карпинского в области материаловедения (2006)
- Лауреат премии РАН за цикл работ «Материаловедение конструкционных сплавов нового поколения на основе интерметаллических соединений» (1996)
- Награжден Золотой медалью РАН за совокупность работ «Жаропрочные сплавы, технология получения монокристаллических лопаток с защитными покрытиями для авиационных, силовых и энергетических газотурбинных установок» (2009)
- Награжден Почетной грамотой Правительства г. Москвы за большой вклад в реставрацию скульптурной композиции «Рабочий и колхозница» (2010)
- Награжден нагрудным знаком отличия Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» (2012)
- Награжден медалью Почета «За значительный вклад в развитие авиационной промышленности в Ульяновской области и многолетнюю плодотворную деятельность» (2012)

Евгений Николаевич Каблов родился 14 февраля 1952 года. Выпускник МАТИ им. К.Э. Циолковского (1974), доктор технических наук (1995), профессор (1996), академик РАН (2006). С 1974 года работает в федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»). С 1996 года по настоящее время – генеральный директор ФГУП «ВИАМ».

Е.Н. Каблов – крупный ученый в области наук о материалах, один из основателей школы современного материаловедения, ведущий специалист по жаропрочным конструкционным материалам, химии и технологии создания композиционных материалов и исследованию характеристик надежности материалов в реальных условиях эксплуатации.

Е.Н. Каблов разработал теоретические основы и экспериментальные методы управления процессами структуро- и фазообразования при кристаллизации жаропрочных никелевых сплавов, всесторонне исследовал физико-химические основы создания монокристаллических жаропрочных сплавов нового поколения и интерметаллидов.

Широкую известность получили работы Е.Н. Каблова по созданию высокожаропрочных монокристаллических безуглеродистых рений-рутений-

содержащих никелевых сплавов и принципиально нового класса жаростойких сплавов на основе интерметаллида никеля. Он разработал технологию поверхностного модифицирования литых лопаток газотурбинных двигателей, обеспечивающую увеличение ресурса двигателей в 3–5 раз и применяемую на всех моторостроительных заводах России и Украины.

Е.Н. Каблов является автором уникальной высокоградиентной технологии литья монокристаллических лопаток с заданной кристаллографической ориентацией и транспирационной системой охлаждения. При его активном участии разработаны высокопрочные алюминийлитиевые сплавы пониженной плотности и оригинальной технологии их производства, что обеспечивает снижение массы сварных конструкций самолета до 25%.

С помощью экспериментальных исследований и термодинамических

расчетов Е.Н. Каблов научно обосновал и реализовал эффективный способ увеличения стабильности свойств жаропрочных сплавов путем повышения их чистоты, сужения интервалов легирования элементного химического состава и микролегирования редкоземельными металлами. Разработаны уникальные серийные технологии выплавки, обеспечивающие в жаропрочных сплавах снижение содержания вредных примесей  $O_2$ ,  $N_2$ , S и C в 4 раза – до 5 ppm (на уровне лучших зарубежных сплавов). На основе этих разработок под научным руководством Е.Н. Каблова реализована серийная ресурсосберегающая технология выплавки 16 марок литейных жаропрочных сплавов, легированных редкоземельными металлами, с использованием до 100% отходов производства моторных заводов и деталей газотурбинных двигателей, выведенных из эксплуатации. Такая технология выплавки широко применяемого сплава ЖС32 снижает его стоимость в 4 раза.

Выдающиеся научные достижения Е.Н. Каблова по принципиально новым способам термо- механической обработки труднодеформируемых гетерофазных сплавов с контролируемым процессом динамической рекристаллизации позволили впервые в отечественной и мировой практике разработать ресурсосберегающую технологию изотермической штамповки дисков газотурбинных двигателей на воздухе при 1200 °С из сложнолегированных

сплавов, деформация которых существующими методами невозможна.

Е.Н. Каблов внес большой вклад в разработку связующих и композиционных материалов нового поколения для изделий авиационно-космической техники, а также для нефтегазовой и строительной отраслей.

Результаты научно-организаторской деятельности Е.Н. Каблова позволили реализовать полный инновационный цикл – от фундаментальных и прикладных исследований до создания в ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ 21 высокотехнологичного наукоемкого производства по выпуску 210 марок материалов и полуфабрикатов для серийного производства конкурентоспособной авиационной, ракетной и специальной техники.

Результаты анализа дефицитных и перспективных материалов легли в основу разработанных под руководством Е.Н. Каблова «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», определяющих тенденции развития материаловедения во взаимосвязи с задачами авиации, авиационно-космических систем, двигателестроения, электроэнергетики, железнодорожного транспорта, строительной индустрии и др.

Под руководством Е.Н. Каблова создан единственный в Российской Федерации Геленджикский центр климатических испытаний им. Г.В. Акимова, обеспечивающий оценку эксплуатационной надежности сложных технических систем при воздействии климатических факторов.

Научная деятельность Е.Н. Каблова отражена в 435 публикациях в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях, в том числе в 8 монографиях, а также в 375 патентах РФ и 11 международных заявках. С 1996 года Е.Н. Каблов возглавляет ведущие научные школы, получившие грант Президента Российской Федерации. Под его научным руководством защищена 21 диссертация (9 докторских и 12 кандидатских).

Наука – это неустанная многовековая  
работа мысли свести вместе  
посредством системы все  
познаваемые явления нашего мира.  
*А. Эйнштейн*

## Аннотация к тематическому блоку

*Е.Н. Каблов*

Материаловедение как наука о природе, свойствах, поведении и применении материалов, о закономерностях процессов их структурообразования и разрушения, а также о технологиях их получения, обработки и соединения, основана на фундаментальных положениях физики, химии и механики сплошной среды.

Ярким примером фундаментальной науки служит история исследований, связанных со строением материи и атома, практическую реализацию которых нашли через сотни лет после зарождения начальных представлений атомизма и через десятки – после оформления теории строения атома.

Великий ученый, философ, художник Леонардо да Винчи не смог создать вертолет, поскольку на тот момент не было материала с высокой удельной прочностью. Его выражение: «Кто знает все – тот может все. Только бы узнать – и крылья будут!» – очень точно характеризует цели многих ученых разных столетий. Попытка получить знания – это главная цель любого исследователя.

Фундаментальные исследования, выполненные под руководством академика С.Т. Кишкина, позволили в прошлом веке разработать гетерофазную теорию жаропрочности – введение легкоплавких элементов Al и Ti с целью формирования упрочняющей интерметаллидной  $\gamma'$ -фазы в структуре жаропрочных сплавов, которая противоречила традиционной схеме легирования никель-хромового раствора тугоплавкими элементами при предельной очистке от легкоплавких компонентов. Однако в дальнейшем именно гетерофазная теория жаропрочности легла в основу при создании высокожаропрочных сплавов на никелевой и кобальтовой основе для двигательных установок.

Использование результатов фундаментальных исследований РАН крупными прикладными институтами, такими как ВИАМ, ЦАГИ, ЦНИИмаш позволило создать многогоразовую космическую систему «Энергия-Буран». При этом в ВИАМ была решена сложнейшая задача по созданию плитки для теплозащиты, которая почти на 95% состоит из воздуха.

Сегодня ВИАМ является ведущим государственным научным центром в области материаловедения, реализующим полный инновационный цикл – от фундаментально-ориентированных и прикладных исследований по разработке материалов и технологий их переработки до создания высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску материалов нового поколения, полуфабрикатов и уникального технологического оборудования.

В настоящее время исследования в ВИАМ проводятся в соответствии с разработанными в 2011 году «Стратегическими направлениями развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», определяющими тенденции развития материаловедения в различных отраслях промышленности. Впервые в этом документе определены базовые принципы создания материалов но-



вого поколения, одним из которых является необходимость проведения фундаментальных и фундаментально-ориентированных исследований совместно с институтами РАН и национальными исследовательскими университетами.

В тематическом блоке настоящего выпуска отражены результаты фундаментальных исследований в области материаловедения, получивших поддержку РФФИ в различные годы.

В статье «Сегрегация легирующих элементов в процессе кристаллизации с плоским фронтом  $\gamma'$ -упрочненного Co–Al–W–Ta жаропрочного сплава» авторов Н.В. Петрушина, Е.С. Елютина, Е.В. Филоновой, Р.М. Назаркина исследованы закономерности макро-сегрегации Al, Ta и W в процессе высокоградиентной (150 °C/см) направленной кристаллизации (скорость движения плоского фронта роста 0.6 см/ч) жаропрочного кобальтового сплава четверной системы Co–9Al–9W–2Ta (ат. %). Установлено, что концентрации Al и Ta повышаются в зависимости от доли закристилизовавшегося расплава, а концентрация W не изменяется, что приводит к формированию отливки из кобальтового сплава с переменными по ее длине физико-химическими и структурно-фазовыми характеристиками.

В работе авторов Н.А. Ночовой, П.В. Панина, Е.Б. Алексеева и А.В. Новак исследованы закономерности формирования фазового состава и структуры в жаропрочных интерметаллидных сплавах на основе орто- и гамма-алюминидов титана (Ti<sub>2</sub>AlNb, TiAl) как в литом состоянии, так и после термомеханической обработки. Установлены максимально допустимые степени деформации опытного орто-сплава системы Ti–25Al–23Nb–(Mo, V, Zr, W)–(Si, C) в интервале температур от 800 до 1180 °C.

Результаты исследований влияния термической обработки при температурах 1000±10, 1100±10, 1150±10 и 1200±10 °C в течение 1 ч

на структурно-фазовые параметры – периоды решетки и объемную долю  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз интерметаллидного сплава ВКНА-1В – отражены в работе авторов О.А. Базылевой, Э.Г. Аргинбаевой, Е.Ю. Туренко и В.Г. Колодочкиной. Установлено, что отжиг при 1150±10 °C в течение 1 ч повышает значения времени до разрушения при 1000 °C в 1.5 раза по сравнению с образцами из сплава в литом состоянии.

Статья В.В. Сидорова, П.Г. Мина, В.Т. Бурцева, Д.Е. Каблова и В.Е. Вадеева «Компьютерное моделирование и экспериментальное исследование реакций рафинирования в вакууме сложнолегированных ренийсодержащих никелевых расплавов от примесей серы и кремния» посвящена исследованию путей и методов повышения чистоты многокомпонентных никелевых расплавов от примесей кремния и серы. В результате проведенного исследования установлено, что из всех изученных редкоземельных элементов наиболее эффективно применение иттрия. Установлено также, что на полноту удаления неметаллических включений из расплава влияет скорость фильтрации расплава: с понижением скорости фильтрации ее эффективность возрастает.

Исследование влияния микролегирования высокожаропрочного деформируемого никелевого сплава системы Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb редкоземельными элементами (лантаноидами), относящимися к группе IIIb Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, на строение границ зерен и межфазных границ показано в работе Е.Б. Чабинной, Е.В. Филоновой, Б.С. Ломберга и М.М. Бакрадзе и установлено влияние добавок лантаноидов на параметр размерного несоответствия кристаллических решеток  $\gamma$ -фазы и когерентной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы.

Работа авторов Д.В. Гращенко, В.А. Ломовского, О.В. Басаргина, Ю.А. Балиновой, В.Г. Бабашова, В.Г. Максимова, С.Г. Колышева направлена на рассмотрение явления ползучести оксид-оксидного композиционного материала системы муллит-частично стабилизированный диоксид циркония. Установлено, что при повышении температуры в исследуемом диапазоне величина аккумулированной энергии в материале уменьшается, возрастает пластичность и диссипативность композиционного материала.

В статье С.В. Кондрашова, Г.Ю. Юркова, П.С. Марховского, Ю.И. Меркуловой и А.К. Шведковой «Влияние структуры эпоксинанокомпозиата с углеродными нанотрубками на процессы сорбции-десорбции влаги» приведены данные по исследованию влияния влагопоглощения на термо- и физико-механические свойства эпоксинанокомпозиатов с углеродными нанотрубками. Установлено, что при практически равной сорбционной способности модифицированных



и исходных образцов влияние влаги на изменение термо- и физико-механических свойств эпоксинано-композита сказывается в меньшей степени.

Исследования процессов поликонденсации высокотермостойких пленкообразующих материалов отражены в работе авторов Э.К. Кондрашова, Н.С. Китаевой, Ю.М. Ширякиной и др. Установлено, что химическая модификация полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения, обладающих максимальной термостойкостью, линейными полисилоксановыми олигомерами позволяет снизить жесткость, присущую пространственно разветвленным полисилоксанам, и предотвратить их растрескивание и снижение защитных свойств покрытий на их

основе в процессе эксплуатации при рабочих температурах до 1000 °С, не снижая при этом их термостойкости.

Содержание статей настоящего номера журнала отвечает мировым тенденциям развития исследований в области материаловедения, что позволяет читателю понять направления фундаментальных исследований и перспективы создания материалов нового поколения и технологий их переработки в России.

# Сегрегация легирующих элементов в процессе кристаллизации с плоским фронтом $\gamma'$ -упрочненного Co–Al–W–Ta жаропрочного сплава\*

Н.В. Петрушин, Е.С. Елютин, Е.В. Филонова, Р.М. Назаркин

Проведено исследование процесса кристаллизации экспериментального жаропрочного кобальтового сплава четверной системы Co–8.4Al–9.4W–1.9Ta (ат. %). Сплав состоит из кобальтового твердого раствора с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой ( $\gamma$ -фаза), упрочненного кубоидальными выделениями частиц на основе интерметаллида  $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ . Методом Бриджмена при медленной ( $R=6$  мм/ч) высокоградиентной ( $G=15$  °C/мм) направленной кристаллизации получены цилиндрические отливки образцов кобальтового сплава. Установлено, что макросегрегация легирующих элементов по длине отливки из кобальтового сплава, выращенной при медленной высокоградиентной направленной кристаллизации, значительно ниже по сравнению с никелевыми жаропрочными сплавами. Распределение концентраций элементов, полученное методом микрорентгеноспектрального анализа и проанализированное с помощью уравнения Шейла, показало, что коэффициент распределения W близок к 1. Коэффициенты распределения Al и Ta были  $<1$ , указывая на то, что они оттесняются в жидкость при медленной высокоградиентной направленной кристаллизации. Проведено исследование влияния макросегрегации элементов на микроструктуру, физико-химические свойства и структурно-фазовые параметры кобальтовых сплавов (температура  $\gamma'$ -солвус, солидус, ликвидус, периоды кристаллических решеток фаз  $\gamma$  и  $\gamma'$  и их размерное несоответствие ( $\gamma/\gamma'$ -мисфит).

**Ключевые слова:** жаропрочные кобальтовые сплавы, направленная кристаллизация, микроструктура, сегрегация элементов, температура  $\gamma'$ -солвус, солидус, ликвидус,  $\gamma/\gamma'$ -мисфит.

\*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-91330-ННИО\_а)

## Введение

Недавно установлено, что в кобальтовых сплавах тройной системы Co–Al–W реализуется дисперсионное упрочнение гранецентрированной кубической кристаллической решетки (ГЦК) твердого раствора на основе кобальта ( $\gamma$ -фаза) микрочастицами интерметаллического со-

единения  $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$  с упорядоченной структурой типа  $L1_2$  ( $\gamma'$ -фаза) [1, 2] подобное протекающему в жаропрочных никелевых сплавах. В настоящее время ведутся интенсивные исследования, целью которых является разработка кобальтовых жаропрочных сплавов с двухфазной структурой  $\gamma/\gamma'$ , в том числе монокристаллических [3-5].

Предполагается, что кобальтовые сплавы, упрочненные  $\gamma'$ -фазой, могут найти важное практическое применение вместо промышленных никелевых спла-



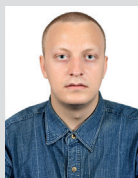
**ПЕТРУШИН**  
Николай Васильевич  
доктор технических наук,  
старший научный сотрудник  
ФГУП «ВИАМ»



**ЕЛЮТИН**  
Евгений Сергеевич  
ведущий инженер  
ФГУП «ВИАМ»



**ФИЛОНОВА**  
Елена Владимировна  
начальник сектора  
ФГУП «ВИАМ»



**НАЗАРКИН**  
Роман Михайлович  
инженер 1 категории  
ФГУП «ВИАМ»

вов благодаря следующим преимуществам. Кобальтовые жаропрочные сплавы имеют более высокие температуры ликвидус  $T_L$  и солидус  $T_S$ , чем никелевые жаропрочные сплавы (см. табл. 1), вследствие достаточно узкого температурного интервала кристаллизации  $T_L-T_S$  отличаются хорошими литейными свойствами. В то же время температурный интервал существования однофазного состояния ( $\gamma$ -твердый раствор) кобальтовых сплавов  $T_S-T_{п.р}$  (где  $T_{п.р}$  – температура полного растворения  $\gamma'$ -фазы в  $\gamma$ -твердом растворе – температура  $\gamma'$ -солвус), когда они имеют высокую пластичность и легко деформируются, достаточно большой. Однако кобальтовые сплавы с  $\gamma/\gamma'$ -микроструктурой тройной системы Co–Al–W имеют низкую температуру  $\gamma'$ -солвус (см. табл. 1) и, следовательно, пониженную термическую стабильность по сравнению с жаропрочными никелевыми сплавами. Установлено, что ключевым легирующим элементом, повышающим  $\gamma'$ -солвус кобальтовых сплавов, является тантал. Следовательно, для разработки кобальтовых жаропрочных сплавов необходимо тщательно исследовать  $\gamma/\gamma'$ -сплавы четверной системы Co–Al–W–Ta.

Цель настоящей работы – исследование макросегрегации легирующих элементов в процессе высокоградиентной направленной кристаллизации, и ее влияние на микроструктуру, физико-химические свойства (температуры  $\gamma'$ -солвус, солидус, ликвидус) и структурно-фазовые параметры (периоды кристаллических решеток фаз  $\gamma$  и  $\gamma'$  и их размерное несоответствие  $\gamma/\gamma'$ -мисфит) кобальтовых жаропрочных сплавов, упрочненных  $\gamma'$ -фазой  $Co_3(Al, W)$ .

### Материал и методика исследований

Исследован экспериментальный кобальтовый сплав Co–3.2Al–24.5W–4.8Ta (масс. %) или Co–8.4Al–9.4W–1.9Ta (ат. %) со структурой  $\gamma/\gamma'$ , выплавленный в в.вакуумно-индукционной печи и направленно за-

кристаллизованный методом Бриджмена в лабораторной установке УНК-1. Конструкция теплового узла установки обеспечила достижение температурного градиента в расплаве перед фронтом роста, равного примерно 15 °C/мм при скорости кристаллизации 6 мм/ч. Температуру нагревателя установки в этом случае поддерживали на уровне 1700 °C.

Из полученной направленно закристаллизованной отливки (градиентная отливка диаметром ~20 и длиной ~90 мм) методом электроэрозионной резки была вырезана продольная (вдоль оси отливки) пластинчатая заготовка небольшой толщины (~4 мм). Затем из различных по длине частей этой пластины изготавливали образцы в форме дисков диаметром ~4 мм и толщиной ~1 мм для определения температур ликвидус, солидус и солвус  $\gamma'$  методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке DSC-404 (образцы нагревали и охлаждали с постоянной скоростью 20 °C/мин в атмосфере гелия).

Далее отливку разрезали на диски толщиной ~8 мм и на торцевой части каждого из них изготавливали поперечные микрошлифы для растровой электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-840), микрорентгеноспектрального анализа (МРСА, прибор Superprobe-733) и рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-3). Для определения методом рентгеноструктурного анализа периодов кристаллических

Таблица 1. Температуры ( $T$ , °C)  $\gamma'$ -солвус, солидус и ликвидус кобальтовых и никелевых жаропрочных сплавов

Состав сплава, ат. %	$T_{п.р}$	$T_S$	$T_L$	Литературный источник
Co–9Al–10W Co–8.8Al–9.8W–2Ta	990 1084	1445 1370	– 1451	[1]
Co–9.2Al–9W Co–9.4Al–10,7W Co–8.8Al–9.8W–2Ta	1000 1033 1079	1458 1451 1407	1490 1477 1451	[3]
Co–9Al–9W Co–9Al–8W–2Ta Co–9Al–10W–2Ta	963 1101 1105	1446 1416 1382	1470 1440 1419	[4]
CMSX-4 (Ni–12.6Al–2W–2.2Ta–7.6Cr–0.4Mo–9.3Co–1.3Ti–1.0Re)	1286	1340	1397	[6]

решеток  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фаз кобальтовых сплавов использовали рефлекс (222) Fe-K $\alpha$ -излучения. Разделение суммарного  $\gamma/\gamma'$ -профиля  $K_{\alpha 1}$  на фазовые синглеты  $\gamma'$  и  $\gamma$  проводили по компьютерной программе OUTSET;  $\gamma/\gamma'$ -мисфит рассчитывали по формуле:

$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{0,5(a_{\gamma'} + a_{\gamma})}, \quad (1)$$

где  $a_{\gamma'}$  и  $a_{\gamma}$  - периоды кристаллических решеток  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фаз соответственно, нм;  $\delta$  - размерное несоответствие периодов кристаллических решеток  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фаз ( $\gamma/\gamma'$ -мисфит), %.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены кривые ДТА первичного сплава Co-3.2Al-24.5W-4.8Ta (ат. %), полученные при нагреве и охлаждении. Анализ этих кривых в сопоставлении с исследованиями микроструктуры и фазового состава позволяет интерпретировать фазовые превращения в исследованном кобальтовом сплаве следующим образом.

При охлаждении расплава от температуры начала кристаллизации 1433 °С (точка Д на рис. 1) сначала из расплава в интервале температур от 1433 до 1445 °С (точка Е на рис. 1) кристаллизуется первичный твердый раствор на основе кобальта в виде дендритов. Это сопровождается экзотермическим эффектом, проявляющимся на ДТА-кривой высокотемпературным пиком Д-Е. При дальнейшем охлаждении на кривой ДТА наблюдается тепловой эффект превращения при температуре 1365 °С (точка Ж), по-видимому, связанный с выделением эвтектической фазы в междендритных областях. По данным МРСА эта фаза имеет следующий химический состав (масс. %): 44.1Co-1.3Al-29.5W-25.1Ta.

При нагреве исследуемого кобальтового сплава Co-8.4Al-9.4W-1.9Ta (ат. %) на кривой ДТА наблюдаются тепловые эффекты превращений, связанные с растворением  $\gamma'$ -фазы

в матричном кобальтовом  $\gamma$ -твердом растворе в интервале ~850-1095 °С. Последняя называется температурой полного растворения  $\gamma'$ -фазы  $T_{п.р}$  (солвус  $\gamma'$ ) (точка А на рис. 1). Выше этой температуры наблюдаются тепловые эффекты плавления, которые начинаются с плавления при 1342 °С (точка Б) эвтектической фазы в междендритных областях. Температура плавления этой фазы в данном случае называется температурой неравновесного солидуса. Плавление матричного кобальтового  $\gamma$ -твердого раствора начинается при температуре солидус  $T_s = 1380$  °С (точка В), плавление сплава заканчивается при температуре ликвидус  $T_L = 1441$  °С (точка Г).

При указанных условиях медленной высокоградирентной направленной кристаллизации в полученной градиентной отливке из первичного сплава Co-8.4Al-9.4W-1.9Ta (ат. %) сформировалась псевдомонокристаллическая структура, состоящая из столбчатых ячеек, разделенных малоугловыми границами, и имеющая условно три характерные зоны. Формирование стартовой зоны (I) длиной ~15 мм от начала отливки определяется ее близостью к кристаллизатору, расплав в этой зоне сильно переохлажден и в начальный момент кристаллизуется с повышенной скоростью. Поэтому в этой части отливки формируется дендритно-ячеистая структура кобальтового сплава в виде дендритов  $\gamma/\gamma'$  и выделений эвтектических фаз (рис. 2а). При этом в поперечных сечениях этой части отливки наблюдали значительную микроликвацию W и Ta, т. е. пониженную их концентрацию в центре дендритной ячейки из кобальтового сплава  $\gamma/\gamma'$  и повышенную на ее периферии. В результате на границах дендритных ячеек образовались, по-видимому, неравновесные выделения интерметаллической фазы эвтектического происхождения (светлые выделения на рис. 2а). По данным МРСА эта фаза имеет следующий химический состав: 44.2Co-0.9Al-29.6W-25.3Ta (масс. %).

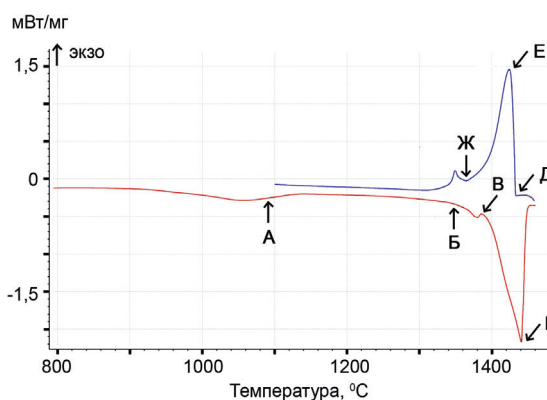
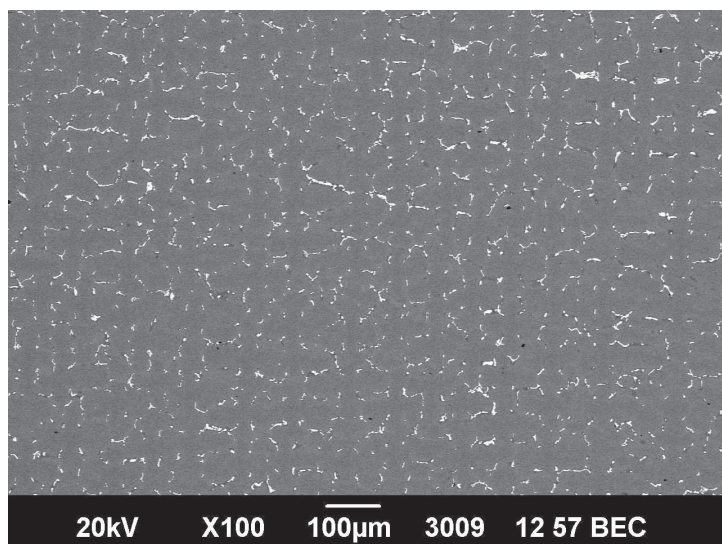
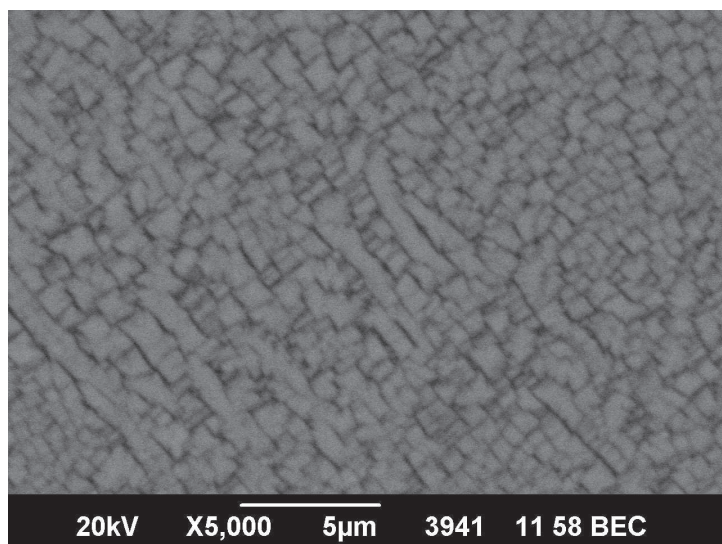


Рис. 1. ДТА-кривые кобальтового сплава Co-8.4Al-9.4W-1.9Ta (ат. %) при нагреве и охлаждении (стрелками отмечены температуры фазовых превращений, их значения приведены в тексте статьи).

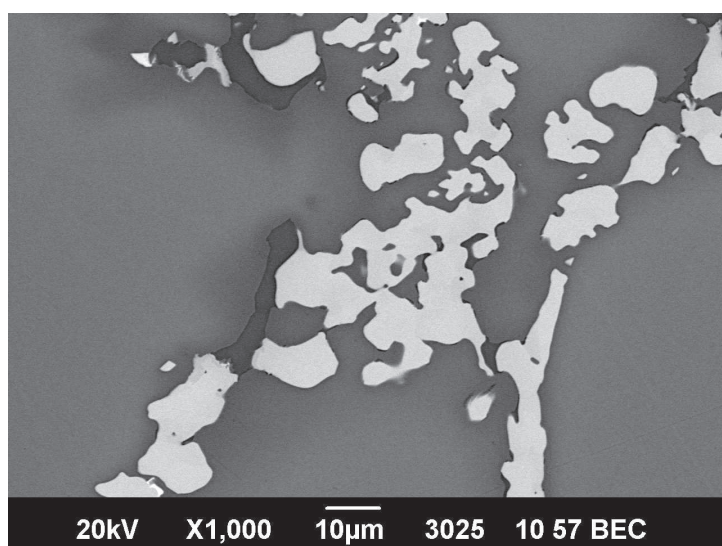




a



b



c

**Рис. 2.** Микроструктура кобальтового сплава в различных зонах градиентной отливки:

a – дендритно-ячеистая микроструктура (зона I);

b –  $\gamma/\gamma'$ -микроструктура (зона II);

c – выделения эвтектических фаз (зона III).

После стартовой зоны в зоне (II) градиентной отливки протяженностью ~45 мм в структуре кобальтового сплава практически отсутствуют выделения эвтектических фаз, и она имеет фрагментированную двухфазную микроструктуру  $\gamma/\gamma'$  (рис. 2b). В этой части отливки кобальтовый сплав Co–8.4Al–9.4W–1.9Ta (ат.%) кристаллизуется в условиях, близких к условиям плоского фронта роста фаз.

В конечной части градиентной отливки (зона III), так же как и в стартовой зоне, формируется дендритно-ячеистая структура кобальтового сплава, состоящая из дендритов  $\gamma/\gamma'$  и расположенных в междендритных областях выделений эвтектических фаз. По данным МРСА они имеют следующий состав: 42.7Co–1.4Al–31.1W–24.8Ta и Co–12.3Al–9.3W–11.7Ta (масс.%) (соответственно светлые и темные выделения на рис. 2c).

Во всех зонах  $\gamma/\gamma'$ -микроструктура кобальтовых сплавов отливки состоит из высокодисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы на основе интерметаллического соединения  $Co_3(Al, W)$ , рассеянных в матричном кобальтовом  $\gamma$ -твердом растворе (рис. 2b). Размер частиц  $\gamma'$ -фазы различается в объеме и по субграницам кристаллитов. В последних в результате повышенной диффузионной подвижности атомов компонентов они коагулируют в пластины.

Результаты определения методом МРСА химического состава образцов, вырезанных из разных частей градиентной отливки, представлены в табл. 2. Из этих данных следует, что химический состав сплава при медленной высокоградиентной направленной кристаллизации изменяется по длине отливки незначительно. Однако распределение концентраций элементов алюминия и тантала по длине отливки представляет собой функцию закристаллизовавшегося объема сплава  $q$ , как это следует из известного уравнения Шейла (Scheil) [7]:

**Таблица 2.** Изменение химического состава кобальтового сплава по длине градиентной отливки в зависимости от доли твердой фазы

$q, \%$	Концентрация элементов, масс. %		
	Al	Ta	W
Зона дендритно-ячеистого роста			
11	3.8	4.7	23.1
Зона плоского фронта роста			
33	3.4	3.9	23.5
44	3.6	4.5	23.7
50	3.5	4.6	23.6
80	3.9	4.8	23.1
Зона дендритно-ячеистого роста			
100	3.6	6.1	22.6

$$C_s = k_i C_0 (1 - q)^{k_i - 1}, \quad (2)$$

где  $C_s$  – концентрация  $i$ -го элемента в точке твердой фазы, %;  $C_0$  – номинальная концентрация  $i$ -го элемента, %;  $k_i$  – коэффициент распределения элемента  $i$  между твердой и жидкой фазами;  $q$  – объемная доля твердой фазы, %.

Из таблицы 2 видно, что концентрации тантала и алюминия немного повышаются с увеличением доли твердой фазы  $q$ , следовательно, эти элементы оттесняются в жидкую фазу, т.е. их коэффициенты распределения меньше 1. Концентрация вольфрама в процессе медленной кристаллизации при высоком температурном градиенте не изменяется по длине отливки, указывая на то, что коэффициент распределения этого элемента близок к 1. Это согласуется с диаграммой состояния Co–W, согласно которой температура лик-

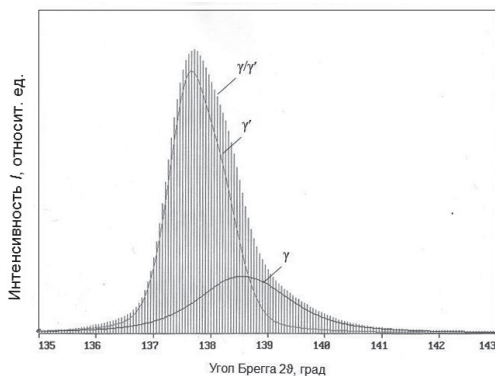
видус кобальтовых сплавов с концентрацией W до ~22 ат. % практически не изменяется. Такое поведение вольфрама в кобальтовых сплавах отличается от известной закономерности, установленной для никелевых жаропрочных сплавов, для которых коэффициент распределения вольфрама больше 1.

В таблице 3 представлены экспериментальные данные по физико-химическим свойствам и структурно-фазовым характеристикам кобальтовых сплавов четверной системы Co–Al–W–Ta, полученные при исследовании различных сечений направленно закристаллизованной отливки из первичного сплава Co–8.4Al–9.4W–1.9Ta (ат. %). Видно, что небольшое (до долей процента, см. табл. 2) увеличение концентраций алюминия и тантала при переходе от нижней ( $q=11\%$ ) к верхней части отливки ( $q=80\%$ ) почти не влияет на температуры солвус  $\gamma'$ , солидус и ликвидус.

Как следует из данных, представленных в таблице 3, исследованные кобальтовые сплавы различных частей градиентной отливки имеют необычно высокий положительный мисфит ( $a_{\gamma'} > a_{\gamma}$ ), уменьшающийся при переходе от сплава нижней ( $q=11\%$ ,  $\delta=0.59\%$ ) к сплаву верхней ( $q=80\%$ ,  $\delta=0.27\%$ ) части отливки.

**Таблица 3.** Физико-химические свойства и структурно-фазовые параметры кобальтовых сплавов в различных сечениях градиентной отливки в зависимости от доли твердой фазы

$q, \%$	$T_{н.р}$	$T_s$	$T_L$	$a_{\gamma}$	$a_{\gamma'}$	$\delta, \%$
	°C			нм		
11	1094	1385	1440	0.3579	0.360	0.59
44	–	–	–	0.3583	0.3599	0.46
50	1093	1386	1440	–	–	–
80	–	–	–	0.3587	0.3597	0.27
100	1086	1384	1438	–	–	–



**Рис. 3.** Рентгеновская дифрактограмма кобальтового сплава (зона II градиентной отливки, q=80%): разложение суммарного (222) Fe K<sub>α</sub>-рефлекса γ/γ' на γ'- и γ-фазовые синглеты

Указанное уменьшение γ/γ'-мисфита происходит за счет понижения периода решетки γ-твердого раствора, тогда как кристаллическая решетка γ'-фазы при этом слабо чувствительна к изменению химического состава сплава, что совпадает с известной закономерностью, установленной для никелевых жаропрочных сплавов.

Из отношения интенсивностей рентгеновских рефлексов (рис. 3), полученных отдельно от γ- и γ'-фаз, к суммарной интенсивности γ/γ' кобальтового сплава можно оценить объемные доли этих фаз в сплаве:

$$V_{\gamma'} = \frac{I_{\gamma'}}{I_{\gamma'} + I_{\gamma}}, \quad (3)$$

где V<sub>γ'</sub> - объемная доля γ'-фазы, %; I<sub>γ'</sub> и I<sub>γ</sub> - рентгеновские интенсивности γ'- и γ- фаз соответственно, отн. ед.

Оказалось, что объемная доля γ'-фазы в исследованных кобальтовых сплавах четверной системы

Co-Al-W-Ta в различных частях отливки составляет ~70%.

### Выводы

1. Установлено, что в процессе медленной (6 мм/ч) высокоградиентной (15 °C/мм) направленной кристаллизации жаропрочного сплава на кобальтовой основе Co-8,4Al-9,4W-1,9Ta (ат. %) концентрации Al и Ta повышаются с увеличением доли твердой фазы. Следовательно, эти элементы оттесняются в жидкую фазу, их коэффициенты распределения меньше 1; а концентрация W не изменяется, его коэффициент распределения близок к 1.

2. Показано, что температуры ликвидус, солидус и γ'-солвус практически не изменяются по длине градиентной отливки из первичного кобальтового сплава Co-8,4Al-9,4W-1,9Ta (ат. %) и в среднем составляют соответственно 1440, 1385 и 1090 °C.

3. Установлено, что кобальтовые жаропрочные сплавы четверной системы Co-Al-W-Ta имеют высокий положительный мисфит (a<sub>γ'</sub> > a<sub>γ</sub>), равный 0.59% для сплава в нижней (q=11%) части отливки и уменьшающийся до 0.27% при переходе к сплаву верхней частей градиентной отливки (q=80%). Объемная доля γ'-фазы в исследованных кобальтовых сплавах составляет ~70%.

### Литература

1. J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida *Science*, 2006, 312, 90.
2. K. Ishida, R. Kainuma, K. Oikawa, I. Ohnuma, J. Sato US Pat. 2008/0185078 A1, 2008.
3. A. Suzuki, T.M. Pollock *Acta Materialia*, 2008, 56, 1288.
4. A. Bauer, S. Neumeier, F. Pyczak, M. Göken *Scripta Materialia*, 2010, 63, 1197.
5. M. Tsunekane, A. Suzuki, T.M. Pollock *Intermetallics*, 2011, 19, 636.
6. Е.Н. Каблов, Н.В. Петрушин Сб. *Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина*, под ред. Е.Н. Каблова. – М.: Наука, 2006, с. 56-78.
7. Р. Элиот *Управление эвтектическим затвердеванием*, под ред. Л.С. Швиндлермана. – М.: Металлургия, 1987, 352 с.





## Закономерности формирования структурно-фазового состояния сплавов на основе орто- и гамма-алюминидов титана в процессе термомеханической обработки\*

Н.А. Ночовная, П.В. Панин, Е.Б. Алексеев, А.В. Новак

Исследованы закономерности формирования фазового состава и структуры в жаропрочных интерметаллидных сплавах на основе орто- и гамма-алюминидов титана ( $Ti_2AlNb$ ,  $TiAl$ ) как в литом состоянии, так и после термомеханической обработки. Показано, что в литом состоянии наилучшим сочетанием механических характеристик при комнатной температуре обладает опытный гамма-сплав  $Ti-47Al-2.25Nb-2.0(V, Mo)-PЗМ$  (PЗМ – редкоземельные металлы). Установлены максимально допустимые степени деформации опытного орто-сплава  $Ti-25Al-23Nb-Mo, V, Zr, W-(Si, C)$  (ат. %) в интервале температур 800–1180 °С.

**Ключевые слова:** интерметаллидные титановые сплавы, алюминиды титана, структура, фазовый состав, термомеханическая обработка.

★

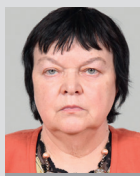
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12036-офи\_м)*

### Введение

Проблема разработки новых легких жаропрочных материалов является наиболее важной задачей современного материаловедения [1, 2]. Современные жаропрочные материалы, основанные на твердо-растворном и дисперсионном упрочнении металлической матрицы, не могут в полной мере обеспечить требования конструкторов перспективных изделий авиакосмической техники. Решить эту задачу можно с помощью новых жаропрочных материалов на основе интерметаллидов [3]. Наиболее интересными для этих целей являются интерметаллиды, образованные переходными металлами и алюминием и чаще называемые алюминидами [4]. Алюминиды переходных металлов обладают малой плотностью, повышенным

модулем упругости, высоким соотношением жаропрочность/плотность, повышенной жаростойкостью и пониженным уровнем внутренних напряжений по сравнению с конструкционными титановыми [5] и экономнолегированными сплавами [6]. В настоящее время наиболее перспективны сплавы на основе алюминидов титана ( $Ti_3Al$ ,  $Ti_2AlNb$ ,  $TiAl$ ).

Ведущие зарубежные фирмы (General Electric, Rolls-Royce, MTU Aero Engines, Access, GfE и др.) проводят интенсивные исследования по изучению свойств алюминидов титана, их применению в перспектив-



**НОЧОВНАЯ**  
**Надежда Алексеевна**  
доктор технических наук,  
начальник лаборатории  
ФГУП «ВИАМ»



**ПАНИН**  
**Павел Васильевич**  
кандидат технических наук,  
доцент, ведущий научный  
сотрудник ФГУП «ВИАМ»



**АЛЕКСЕЕВ**  
**Евгений Борисович**  
начальник сектора  
ФГУП «ВИАМ»



**НОВАК**  
**Анна Викторовна**  
инженер  
ФГУП «ВИАМ»

ных изделиях авиакосмической техники, авиационных газотурбинных двигателей, энергетическом оборудовании. Сообщается, что использование алюминидов титана позволяет снизить вес изделий до 40%, стоимость и трудоемкость на 30%, а также существенно увеличить надежность деталей и узлов конструкций [2, 4, 8, 9]. Поскольку на сегодняшний день интерметаллидные сплавы и материалы на их основе имеют значительно более высокий уровень удельных жаропрочных свойств по сравнению с обычными металлическими сплавами, разработкам сплавов с интерметаллидной матрицей уделяется особое внимание [7–11].

### Объекты и методы исследования

Исследования проведены на четырех опытных композициях сплавов на основе интерметаллидов  $Ti_2AlNb$  и  $TiAl$  (табл. 1).

Экспериментальные слитки опытных сплавов ( $\varnothing 150$  мм,  $h=300$  мм) были получены методом тройного переplava с расходуемым электродом в вакуумно-дуговой печи ALD VAR L200 [12]. Металлографический анализ осуществляли на оборудовании фирмы Leica. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku D\MAX в излучении  $CuK_{\alpha}$ , для качественного фазового анализа использовали базу дифракционных данных PDF-2.

Исследования проведены на оборудовании Испытательного центра ВИАМ (система сертификации АТ и ОГА, ГОСТ Р; аттестат аккре-

дитации АР МАК № ИЛ-103; аттестат аккредитации Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № РОСС RU.000122НН06). Обработка результатов проведена в рамках Центра компетенции на базе ВИАМ по разработке и производству сплавов на основе интерметаллидов титана для авиационных двигателей и наземных энергетических установок.

В работе приняты следующие условные обозначения:  $\beta_{B2}$  – обогащенная ниобием  $\beta$ -фаза, упорядоченная по типу B2;  $\beta_{A2}$  – неупорядоченная  $\beta$ -фаза (тип решетки A2 – кубическая объемноцентрированная).

### Результаты и обсуждение

На первом этапе выполнения проекта было проведено моделирование термодинамических параметров процесса плавления шихтовых смесей выбранных композиций интерметаллидных сплавов (с учетом качественного и количественного состава смесей, а также температур плавления каждого компонента). Результаты показали, что для всех выбранных составов одновременное введение легирующих элементов возможно только в случае использования специальных лигатур. Таким образом, в шихтовой смеси большинство компонентов присутствуют в составе лигатур.

Для орто-сплава  $Ti-25Al-23Nb-Mo,V,Zr,W-(Si,C)$  удельное давление прессования было увеличено с 18–20 МПа (применяется для промышленных конструктивных титановых сплавов) до 23–25 МПа вследствие большой объемной доли хрупкой опытной лигатуры Nb–Al (АНК), содержащей 85% ниобия. Повышение удельного давления позволило обеспечить требуемую сплошность компактов и исключить возможное разрушение (раслаивание, обрыв) электрода в процессе плавки. Для гамма-сплавов корректировки в режим прессования не вводили вследствие большого количества пластичного «связующего» – алюминия.

Опытная партия слитков (рис. 1а) выбранных композиций сплавов была получена с учетом особенностей плавки интерметаллидных сплавов [12, 13]. Для

Таблица 1. Композиции исследуемых сплавов на основе интерметаллидов

Сплав	Содержание компонентов, ат.%											Фазовый состав
	Ti	Al	Nb	Zr	V	Mo	W	Si	C	B	РЗМ*	
1	основа	25	23	$\Sigma=3.5$			$\Sigma=1.2$		–	–		$O+\beta_{B2}$
2	основа	44	$\Sigma=4.0$		–	–	–	–	$\Sigma=0.2$	–/0.2		$\gamma+\alpha_2$
3	основа	47	2.0–2.5	–	$\Sigma=2.0$		–	–	–	–/0.2		$\gamma+\alpha_2+\beta_{A2}$
4	основа	49	$\Sigma=3.0$			–	–	–	–	–/0.2		$\gamma+\alpha_2$

\* РЗМ – редкоземельные металлы

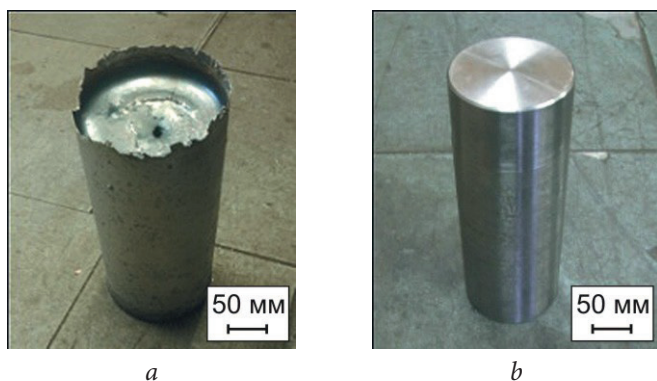


Рис. 1. Внешний вид слитка опытного орто-сплава после выплавки (а) и обточки (b).

удаления короны, незначительных поверхностных дефектов и усадочной раковины была проведена механическая обработка слитков (рис. 1b).

Трехкратный переплав обеспечивает достаточно однородный химический состав по сечению слитка. Проведенные исследования также показали, что в слитках орто-сплава разброс по содержанию алюминия и ниобия между верхней, срединной и донной частями слитка не превышает 0.5–0.7 и 1.0–1.2 масс.% соответственно.

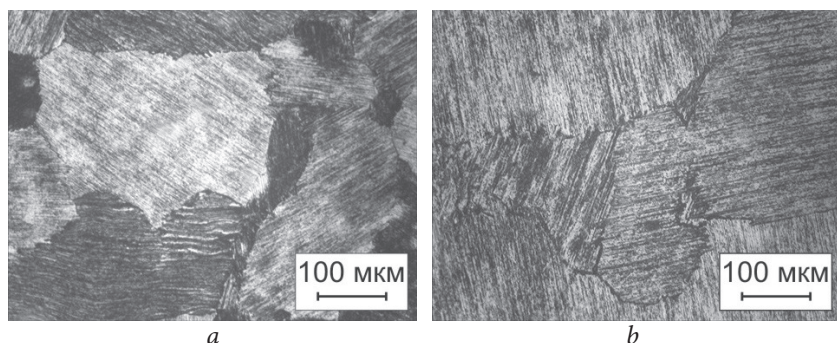


Рис. 2. Микроструктура образцов, вырезанных из центральной (а) и периферийной (b) частей выплавленного слитка опытного орто-сплава (оптическая микроскопия, светлое поле).

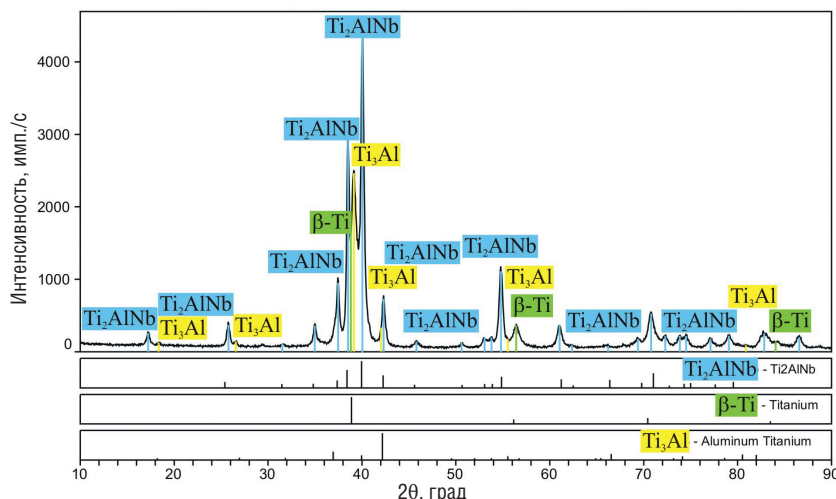


Рис. 3. Участок дифрактограммы опытного орто-сплава в отожженном состоянии.

Исследования выплавленного слитка опытного орто-сплава показали, что структура представлена относительно крупными зёрнами (500–1000 мкм). Морфология микроструктуры характеризуется пластинчатым строением первичной О-фазы (толщина пластин 25–50 мкм) и тонкопластинчатыми выделениями вторичной О-фазы в матрице  $\beta_{B2}$ -фазы (рис. 2).

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 3), что после отжига в верхнем температурном интервале (O+ $\beta$ )-области и последующего охлаждения на спокойном воздухе ( $V_{\text{охл}} \approx 10$  К/с) до нормальной температуры структура опытного орто-сплава представлена О-фазой (~78 об.%),  $\beta$ -фазой (~17 об.%) и небольшим количеством  $\alpha_2$ -фазы (<5 об.%). Установлено, что объемная доля фазы  $\alpha_2$  на основе интерметаллида  $Ti_3Al$  варьируется в зависимости от количественного соотношения Al и Nb.

На представленной дифрактограмме сверхструктурные линии, соответствующие упорядочению  $\beta$ -фазы по типу B2, не были обнаружены вследствие охлаждения на воздухе, когда процессы формирования сверхструктурного дальнего порядка не успевают протекать в полной мере.

Выбор гадолиния в качестве легирующей микродобавки в исследуемых опытных гамма-сплавах обусловлен рядом положительных эффектов. В частности, гадолиний выступает в роли эффективного модификатора литой структуры [14] и обладает повышенным сродством к кислороду, что в свою очередь приводит к существенному снижению количества кислорода в сплаве и, как следствие, к увеличению низкотемпературной пластичности из-за уменьшения количества барьеров в виде атомов кислорода, которые тормозят движение дислокаций в процессе деформации.

Микроструктура всех композиций сплавов качественно одинакова и морфологически представлена колониями чередующихся пластин

$\gamma$  (TiAl) и  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) фаз, расположенных в пределах бывшего  $\beta$ ( $\alpha$ )-зерна (рис. 4, a, b), на границах которого присутствует избыточная  $\beta$ -фаза, хорошо различима на темнопольных изображениях (рис. 4, c, d). Объемная доля  $\beta$ -фазы не превышает 1.5–2.5 %. Следствием модифицирующего действия РЗМ является значительно меньший (практически в два раза) средний размер бывшего зерна исследуемого опытного РЗМ-содержащего гамма-сплава в литом состоянии, в отличие от того же сплава, но без микродобавок РЗМ (рис. 4).

Результаты рентгеноструктурного анализа опытных гамма-сплавов (рис. 5) показали, что качественный фазовый состав всех трех композиций сплавов одинаков и представлен двумя основными фазами –  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, а также следовым количеством  $\beta$ -фазы, наличие которой было подтверждено данными оптической микроскопии.

На следующем этапе работы из слитков опытных гамма-сплавов были вырезаны образцы для проведения механических испытаний при комнатной температуре. Испытания показали, что сплав, содержащий 47 ат.% Al, обладает наилучшей низкотемпературной пластичностью (относительное удлинение 1.6–1.8 %). Следует отметить, что после проведения испытаний в сплаве при указанном относительном удлинении не было обнаружено микротрещин, в отличие от сплавов с пониженным (44 ат.%) и повышенным (49 ат.%) содержанием алюминия (рис. 6). Результаты механических испытаний приведены в таблице 2.

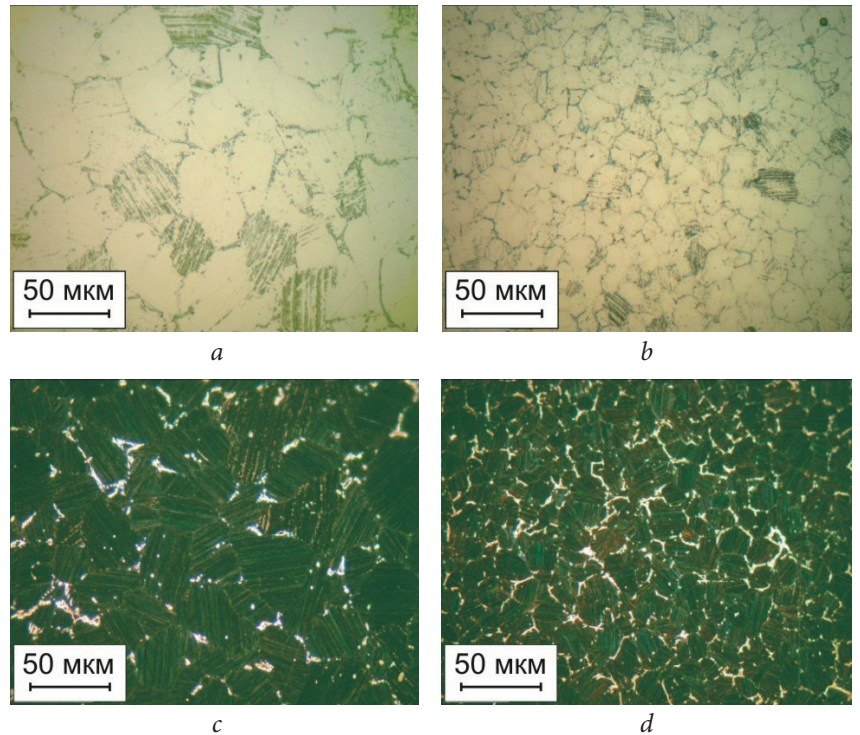


Рис. 4. Микроструктура сплавов Ti-47Al-2.25Nb-2.0(V,Mo) (a, c) и Ti-47Al-2.25Nb-2.0(V,Mo)-РЗМ (b, d): оптическая микроскопия; a, b – светлое поле, c, d – темное поле.

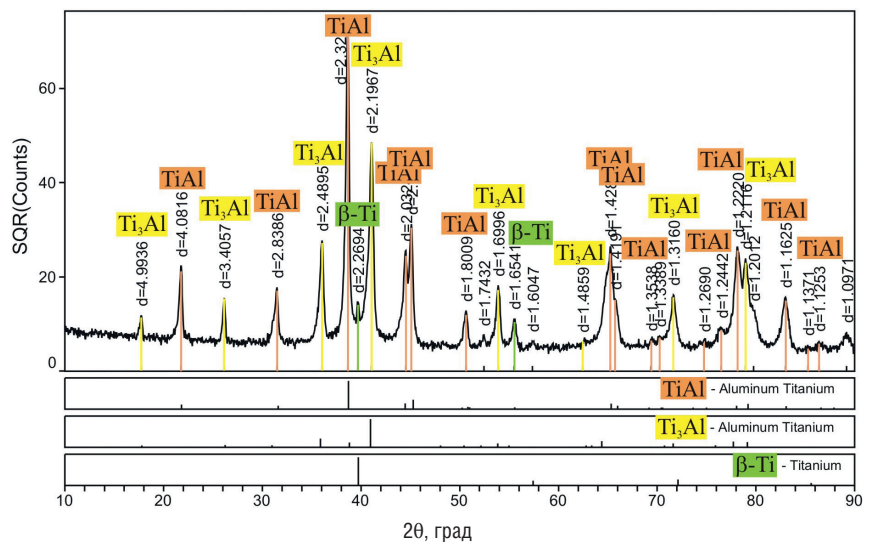


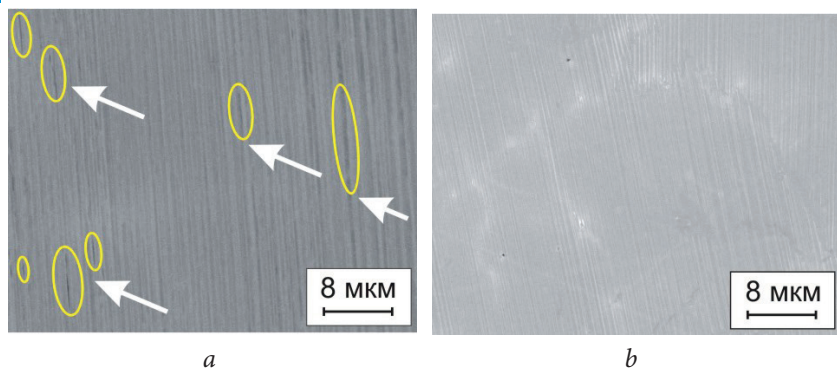
Рис. 5. Участок дифрактограммы опытного гамма-сплава в литом состоянии.

Таблица 2. Механические свойства опытных гамма-сплавов в литом состоянии

Состав сплава, ат.%	Модуль Юнга, ГПа	Предел прочности при 20°C, МПа	Относительное удлинение при 20°C, %
Ti-47Al-2.25Nb-2.0(V,Mo)	168	495	< 1.5
Ti-47Al-2.25Nb-2.0(V,Mo)-РЗМ	176	510	1.6–1.8*
Ti-49Al-3.0(Nb,Zr,V)	177	500	< 1.3**
Ti-49Al-3.0(Nb,Zr,V)-РЗМ	178	490	1.2–1.4
Ti-44Al-4.0(Nb,Zr)-B,C	184	530	0.9–1.4**

\* Нет микротрещин. \*\* Обнаружены микротрещины.





**Рис. 6.** Микроструктура образцов после механических испытаний на растяжение: *a* – сплав Ti–49Al–3.0(Nb, Zr, V) (обнаруженные микротрещины показаны стрелками), *b* – сплав Ti–47Al–2.25Nb–2.0(V, Mo)–P3M (нет микротрещин)

Для изготовления деформированных полуфабрикатов из опытного интерметаллидного орто-сплава и разработки технологических схем их получения были определены оптимальные параметры термомеханической обработки (ТМО) [15–17].

ТМО вырезанных из слитка цилиндрических образцов (Ø20 мм,  $h=20$  мм) проводили по схеме изотермической осадки (ГОСТ 8817) на гидростатическом прессе с усилием 25 тс при различных температурах нагрева образцов в интервале 800–1180°C. Скорость деформации составляла не более 10 мм/мин. Результаты технологических проб приведены в таблице 3.

Исследования показали, что деформация как на 50%, так и на 75% при температурах выше 900°C не приводит к образованию трещин и других дефектов на поверхности образцов (рис. 7).

При температурах деформации 850°C и ниже по образующей и на торцевых поверхностях деформированных образцов были выявлены

**Таблица 3.** Результаты технологических проб по определению допустимых степеней деформации образцов из опытного орто-сплава при изотермической осадке

Температура испытаний на осадку, °C	Фактическая степень деформации, %	Состояние поверхности осажённых образцов	Максимальная допустимая деформация, [%]
1180	55–77	Без трещин	>75
1140	55–77	Без трещин	>75
1100	55–77	Без трещин	>75
1050	55–75	Без трещин	75
1000	53–75	Без трещин	75
950	53–71	Без трещин	>70
900	50–71	Без трещин	>70
850	35–68	Трещины и сколы по всей поверхности	~35–40
800	2–3	Многочисленные мелкие локальные трещины	<2



**Рис. 7.** Внешний вид образцов из опытного орто-сплава после изотермической осадки по следующим режимам: *a* –  $T=1180$  °C,  $\epsilon=75\%$ ; *b* –  $T=900$  °C,  $\epsilon=75\%$ ; *c* –  $T=900$  °C,  $\epsilon=50\%$ .

трещины при обеих степенях деформации (рис. 8). Кроме того, изменилась геометрия образцов с фасками – концентраторами напряжений (рис. 8, b).

Таким образом, проведенные технологические пробы показали, что допустимая степень деформации опытного интерметаллидного орто-сплава составляет 75% при минимальной температуре 900 °С. С учетом масштабного фактора цилиндрических образцов и слитков для изготовления полуфабрикатов, допустимая степень деформации за один деформационный передел не должна превышать 50%.

В зоне затрудненной деформации микроструктура поликристаллическая, зерна имеют форму, близкую к равноосной, вплоть до температуры 1000 °С (рис. 9, a). С понижением температуры до 950 °С и ниже вся микроструктура в зоне как интенсивной, так и затрудненной деформации, представлена вытянутыми зернами вдоль направления течения металла (рис. 9, b, c). Это свидетельствует о снижении технологической

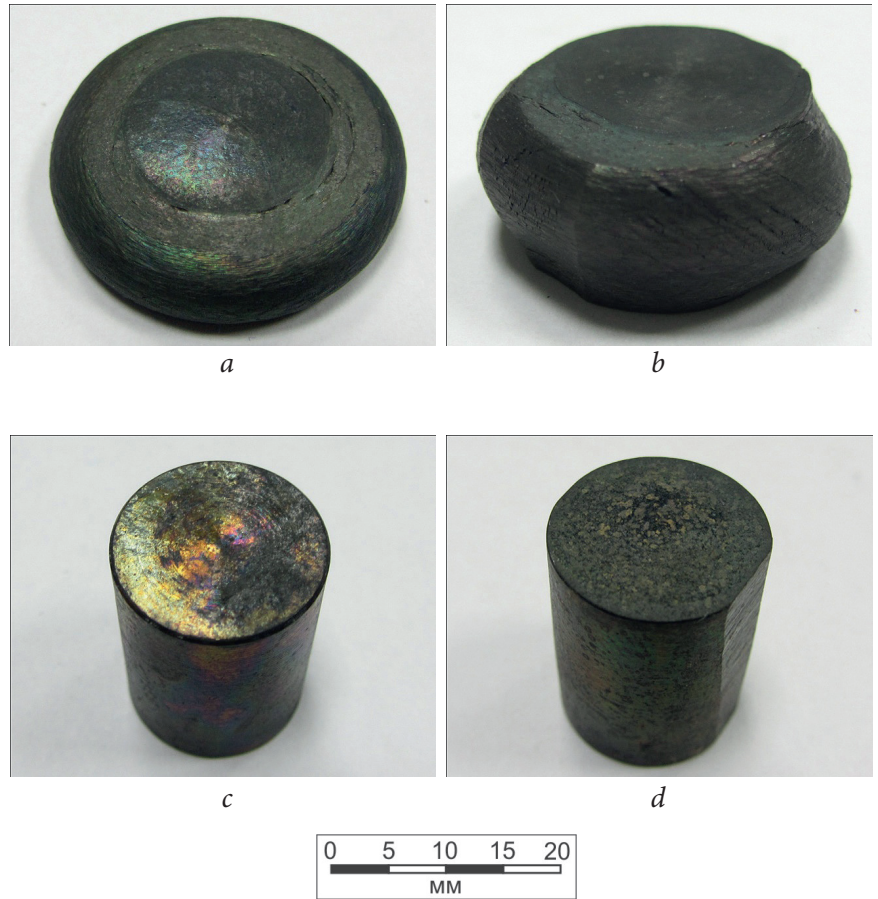


Рис. 8. Внешний вид осаженных образцов из опытного орто-сплава: a – T=850 °С, ε=75%; b – T=850 °С, ε=50%; c – T=800 °С, ε=75%; d – T=800 °С, ε=50%.

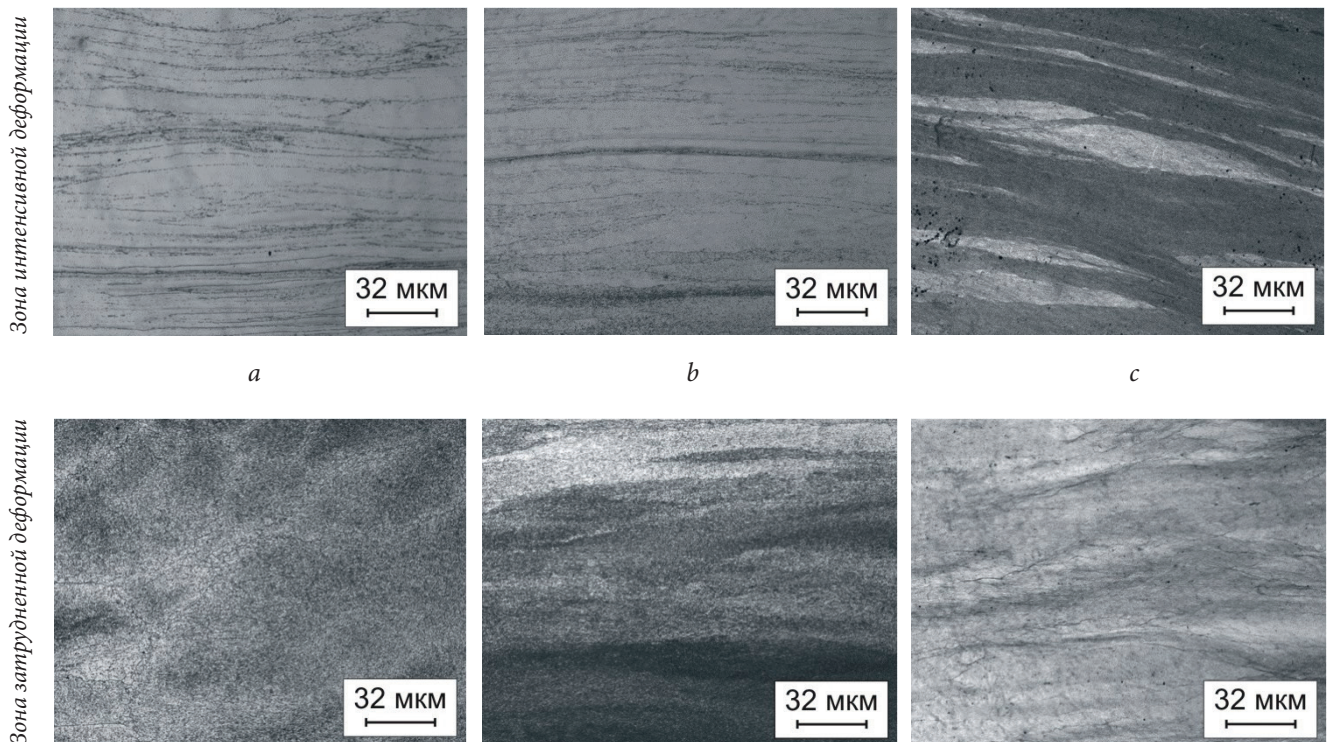


Рис. 9. Микроструктура образцов из опытного орто-сплава после изотермической осадки по следующим режимам: a – T=1000 °С, ε=50%; b – T=950 °С, ε=50%; c – T=850 °С, ε=50%

пластичности опытного сплава и повышении прочностных свойств при температуре ниже 950 °С.

Для изготовления деформированных полуфабрикатов была применена схема деформации без смены осей: удалось осадить слиток высотой 200 мм в дисковую заготовку диаметром ~300 мм и толщиной 40 мм за три перехода. При этом трещин на поверхности заготовки обнаружено не было (рис. 10).

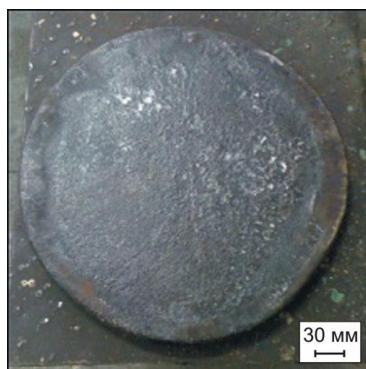


Рис. 10. Внешний вид дисковой заготовки из опытного орто-сплава, полученной по упрощенной схеме изотермической деформации (без смены осей деформации)

Образцы, вырезанные из полученной дисковой заготовки, показали следующий уровень свойств: предел прочности 1250 МПа, относительное удлинение 3.7%.

#### Основные выводы

1. Оптимизированы технологические параметры прессования расходоуемых электродов и режимы вакуумно-дуговой плавки слитков из сплавов на основе орто- и гамма-алюминидов титана.

2. Проведены исследования фазового состава и морфологии структуры полученных экспериментальных слитков интерметаллидных титановых сплавов выбранных опытных составов. Установлено, что микроструктура всех слитков пластинчатая:

чередующиеся пластины собраны в разориентированные колонии; при введении в гамма-сплавы микробавок РЗМ поперечный размер колоний уменьшается до 20–80 мкм, а толщина отдельных пластин составляет 1–5 мкм.

3. Показано, что опытный гамма-сплав Ti–47Al–2.25Nb–2.0(V,Mo)-РЗМ в литом состоянии имеет истинное относительное удлинение при комнатной температуре 1.6–1.8 % (без образования микротрещин в процессе испытаний).

4. Исследовано влияние температуры нагрева на величину усилий и допустимые степени деформации при осадке опытного орто-сплава Ti–25Al–23Nb–Mo, V, Zr, W–(Si, C). Установлено, что минимальной температурой, обеспечивающей получение бездефектной поверхности образцов при осадке, является 900 °С, а максимальная допустимая степень деформации при данной температуре составляет 70%.

5. Исследовано влияние технологической схемы осадки на степень деформации опытного орто-сплава. Установлено, что при температуре испытания 850 °С в результате последовательных деформационных переделов с дополнительными подогревами образцов происходит деформационное упрочнение (наклеп), вызывающее снижение технологической пластичности и, как следствие, уменьшение допустимой суммарной степени деформации.

## Литература

1. Е.Н. Каблов *Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 5, 7.
2. Е.Н. Каблов *Вестник РАН*, 2012, **82**, № 6, 520.
3. Ю.М. Тарасов, В.В. Антипов *Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 2, 5.
4. А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Полькин *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства*. - М.: ВИЛС–МАТИ, 2009, 520 с.
5. Н.А. Ночовная, П.В. Панин *Труды ВИАМ*, 2014, № 5, ст. 02 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/662.pdf>).
6. Н.А. Ночовная, П.В. Панин, Е.Б. Алексеев, К.А. Боков *Труды ВИАМ*, 2014, № 11, ст. 02 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/733.pdf>).
7. Н.А. Ночовная, В.И. Иванов, Е.Б. Алексеев, А.С. Кочетков *Авиационные материалы и технологии*, 2012, №5, 196.
8. Н.А. Ночовная, П.В. Панин, А.С. Кочетков, К.А. Боков *МиТОМ*, 2014, № 7, 23.
9. В.М. Имаев, Р.М. Имаев, Т.И. Оленева *Письма о материалах*, 2011, 1, 25.
10. Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, А.В. Вершков *Труды ВИАМ*, 2013, № 2, ст. 01 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/9.pdf>).





## References

1. **E.N. Kablov**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2012, № 5, 7 (in Russian).
2. **E.N. Kablov**  
*Vestnik Rossiyskoy akademii nauk [Herald of the Russian Academy of Science]*, 2012, 82, 158.
3. **Yu.M. Tarasov, V.V. Antipov**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2012, № 2, 5 (in Russian).
4. **A.A. Ilyin, B.A. Kolachev, I.S. Pol'kin**  
*Titanovye splavy. Sostav, struktura, svoistva: Spravochnik. – Moscow: VILS–MATI, 2009, 520 pp.* (in Russian).
5. **N.A. Nochovnaya, P.V. Panin**  
*Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2014, № 5, art. 02 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/662.pdf>) (in Russian).
6. **N.A. Nochovnaya, P.V. Panin, E.B. Alexeev, K.A. Bokov**  
*Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2014, № 11, art. 02 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/733.pdf>) (in Russian).
7. **N.A. Nochovnaya, V.I. Ivanov, E.B. Alexeev, A.S. Kochetkov**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2012, № 5, 196 (in Russian).
8. **N.A. Nochovnaya, P.V. Panin, A.S. Kochetkov, K.A. Bokov**  
*Met. Sci. Heat Treat.*, 2014, **56**, 364.
9. **V.M. Imayev, R.M. Imayev, T.I. Oleneva**  
*Pis'ma o materialakh [Letters on Materials]*, 2011, **1**, 25 (in Russian).
10. **E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, A.V. Vershkov**  
*Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2013, № 2 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/9.pdf>) (in Russian).
11. Pat. RU 2210612, 2003.
12. **D.E. Kablov, P.V. Panin, A.A. Shiryaev, N.A. Nochovnaya**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2014, № 2, 27 (in Russian).
13. **N.A. Nochovnaya, S.V. Skvortsova, D.S. Anishchuk, E.B. Alexeev, P.V. Panin, O.Z. Umarova**  
*Titan [Titanium]*, 2013, № 4, 33 (in Russian).
14. **P.V. Panin, N.A. Nochovnaya, E.B. Alexeev, D.E. Kablov**  
On the problem of low-temperature ductility improvement of Ti-Al and Ti-Al-Nb based alloys. *Proc. «Int. Symposium on Gamma TiAl Alloys – ISGTA'14»* (San Diego, CA, February 16–20, 2014), TMS, Warrendale, PA, 2014.
15. **E.B. Alexeev, N.A. Nochovnaya, S.V. Skvortsova, P.V. Panin**  
*Titan [Titanium]*, 2014, № 2, 36 (in Russian).
16. **E.B. Alexeev, N.A. Nochovnaya, P.V. Panin**  
*Titan [Titanium]*, 2014, № 4, 12 (in Russian).
17. **E.B. Alexeev, N.A. Nochovnaya, S.V. Skvortsova, I.A. Grushin, E.O. Agarkova**  
*Titan [Titanium]*, 2014, № 4, 45 (in Russian).

## Формирование структурно-фазового состояния жаропрочного интерметаллидного сплава на основе никеля\*

О.А. Базылева, Э.Г. Аргинбаева, Е.Ю. Туренко, В.Г. Колодочкина

Проведено исследование влияния термической обработки при температурах  $1000 \pm 10$ ,  $1100 \pm 10$ ,  $1150 \pm 10$  и  $1200 \pm 10$  °С в течение 1 ч на структурно-фазовые параметры (периоды решетки и объемную долю  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз) интерметаллидного сплава на основе никеля ВКНА-1В. Установлено, что отжиг при температуре  $1150 \pm 10$  °С в течение одного часа повышает значения времени до разрушения при температуре 1000 °С в 1.5 раза по сравнению с образцами сплава в литом состоянии.

**Ключевые слова:** конструкционный сплав, интерметаллид  $Ni_3Al$ , сплав ВКНА-1В, термическая обработка, мисфит, длительная прочность, монокристалл.

\*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12036-офи\_м)

### Введение

Одним из перспективных путей повышения эксплуатационных характеристик авиационных двигателей является создание и применение высокотемпературных материалов для деталей горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД) [1, 2]. Применение серийных жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) ограничено рабочими температурами до  $1050$ – $1150$ °С. Наиболее перспективными сплавами на рабочие температуры до  $1200$ – $1250$ °С являются термически стабильные жаропрочные литейные интерметаллидные никелевые спла-

вы с низкой плотностью ( $\sim 8$  г/см<sup>3</sup>) и высокой стойкостью к окислению [3–7].

В отличие от традиционных жаропрочных никелевых сплавов, термическая обработка которых включает гомогенизацию и старение, для создания оптимальной дисперсноупрочненной структуры, интерметаллидные сплавы не требуют термообработки. При этом происходит растворение, а затем выделение упрочняющей фазы [8, 9]. Известно, что интерметаллид  $Ni_3Al$  имеет упорядоченную структуру, которая сохраняется вплоть до температуры плавления  $1385$  °С.

В процессе изготовления узлы и детали из сплавов на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  подвергаются различным технологическим нагревам. Так, например, проводится отжиг при  $1150 \pm 10$  °С в течение 1 ч для устранения возможных поверхностных на-



**БАЗЫЛЕВА**  
Ольга Анатольевна  
кандидат технических наук,  
начальник сектора  
ФГУП «ВИАМ»



**ТУРЕНКО**  
Елена Юрьевна  
инженер 2 категории  
ФГУП «ВИАМ»



**АРГИНБАЕВА**  
Эльвира Гайсаевна  
ведущий инженер  
ФГУП «ВИАМ»



**КОЛОДОЧКИНА**  
Виктория Геннадьевна  
инженер 2 категории  
ФГУП «ВИАМ»

пряжений от механической обработки, в интервале 1000–1050 °С проводится отжиг при нанесении диффузионных покрытий. В интервале температур 1200–1250 °С проводится пайка и т.д. [10–15]. На основе этих предпосылок исследовали влияние на структурно-фазовые параметры и долговечность сплава ВКНА-1В термической обработки по следующим режимам: нагрев до 1000±10, 1150±10, 1200±10 °С с выдержкой в течение 1 ч и охлаждение на воздухе.

### Материалы и методика исследования

В качестве материала для исследований использовали цилиндрические заготовки образцов, полученные методом литья с жидкометаллическим охладителем с использованием затравок заданной кристаллографической ориентации (КГО), с монокристаллической структурой КГО <111> из интерметаллидного сплава ВКНА-1В [16–19]. Проведены исследования образцов после направленной кристаллизации, а также после проведения термической обработки.

Микроструктурные исследования интерметаллидного сплава ВКНА-1В проводили на растровом электронном микроскопе JSM-840.

Периоды решеток  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фаз и их количество определяли при комнатной температуре дифрактометрическим методом на установке ДРОН-3М с использо-

ванием компьютерной программы Outset.

Статические испытания на растяжение с определением времени до разрушения проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 10145 «Металлы. Метод испытания на длительную прочность» проводили на компьютеризированных стендах ZST2/3- ВИАТ.

### Результаты и их обсуждение

Микроструктура сплава ВКНА-1В после направленной кристаллизации имеет ячеисто-дендритное строение, в междендритных участках расположены крупные частицы эвтектической  $\gamma'$ -фазы, частицы вторичной интерметаллидной  $\gamma'$ -фазы окружены тонкими прослойками  $\gamma$ -твердого раствора, в осях дендритов они более мелкие и имеют треугольную форму (рис. 1).

Для установления влияния термической обработки на структурно-фазовые параметры интерметаллидного сплава ВКНА-1В были исследованы следующие режимы:

- отжиг при 1000±10 °С в течение 1 ч, далее охлаждение на воздухе;
- отжиг при 1150±10 °С в течение 1 ч, далее охлаждение на воздухе;
- отжиг при 1200±10 °С в течение 1 ч, далее охлаждение на воздухе.

Исследования микроструктуры показали, что термическая обработка по указанным выше режимам не вносит существенных изменений в структуру и фазовый состав интерметаллидного сплава ВКНА-1В – он остается структурно- и фазовоустойчивым. При этом после термической обработки, начиная с температуры 1150±10 °С, в твердом растворе никеля ( $\gamma$ -фаза) наблюдается выделение ультрадисперсных частиц вторичной  $\gamma'$ -фазы, количество которых увеличивается с повышением температуры термической обработки (рис. 2–4).

Исследования образцов интерметаллидного сплава ВКНА-1В после

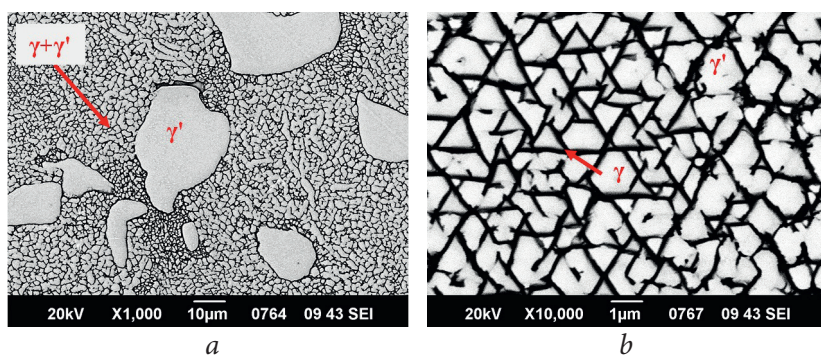


Рис. 1. Микроструктура интерметаллидного сплава ВКНА-1В после направленной кристаллизации: увеличение в 1000 (а) и 10000 раз (b).

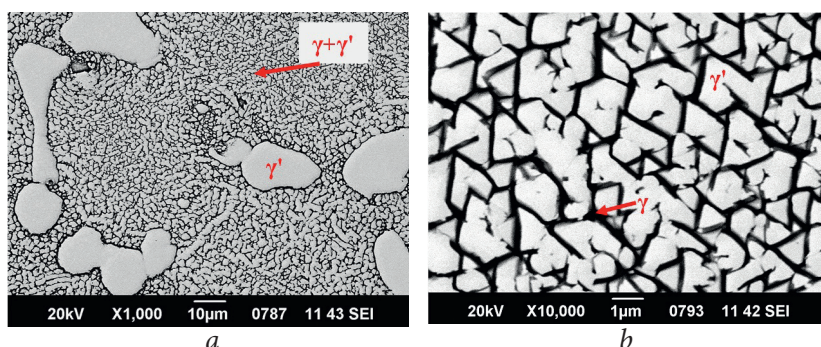


Рис. 2. Микроструктура интерметаллидного сплава ВКНА-1В после термической обработки при температуре 1000±10 °С в течение 1 ч: увеличение в 1000 (а) и 10000 раз (b).

термической обработки показали, что объемное количество  $\gamma'$ -фазы по сравнению со значениями для сплава после направленной кристаллизации увеличивается с 88% до 90–93%, это связано с распадом  $\gamma$ -твердого раствора и выделением в объеме частиц вторичной  $\gamma'$ -фазы.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что с ростом температуры термической обработки период кристаллической решетки  $\gamma'$ -фазы существенно не меняется, в то время как параметр решетки  $\gamma$ -фазы увеличивается с 3.581 Å в исходном состоянии до 3.588 Å после термической обработки 1200±10 °С в течение 1 ч. Это приводит к увеличению мисфита между  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазами в 2 раза. При термической обработке при температурах выше 1150±10 °С мисфит не изменяется.

Из рис. 5 видно, что изменение периода решетки  $\gamma$ -фазы с повышением температуры термической обработки приводит к увеличению мисфита в 2 раза. При термической обработке при температурах выше 1150±10 °С мисфит не изменяется.

Рост мисфита в свою очередь приводит к повышению долговечности интерметаллидного сплава ВКНА-1В (время до разрушения при испытаниях на длительную прочность при 1000 °С при постоянном напряжении 180 МПа, рис. 6). Видно, что кратковременный нагрев литых образцов при 1000±10 °С не оказывает заметного влияния на время до разрушения, в то время как часовой отжиг при температурах 1150±10 и 1200±10 °С способствует его росту в 1.5 раза.

Некоторое снижение времени до разрушения после отжига сплава при 1200±10 °С может быть связано с обеднением поверхности легирующими элементами и с уменьшением влияния твердорастворного упрочнения.

Полученные результаты показывают, что режим термической обработки деталей при 1150±10 °С в течение 1 ч позволяет увеличить время до разрушения при 1000 °С. Предпо-

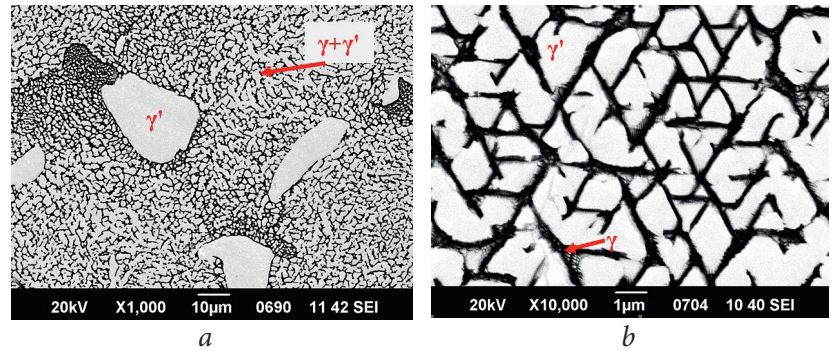


Рис. 3. Микроструктура интерметаллидного сплава ВКНА-1В после термической обработки при температуре 1150±10 °С в течение 1 ч: увеличение в 1000 (а) и 10000 раз (b).

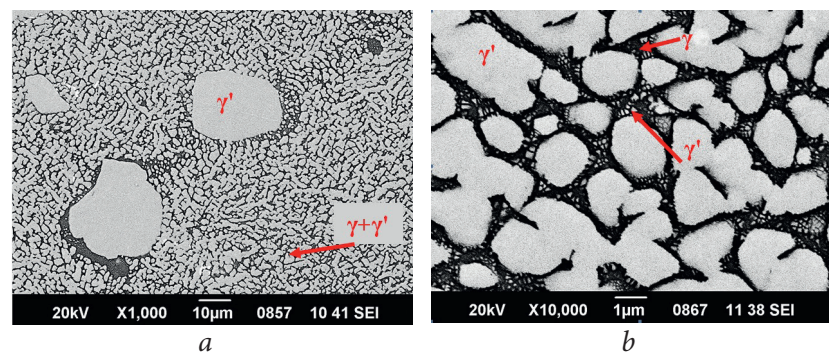


Рис. 4. Микроструктура интерметаллидного сплава ВКНА-1В после термической обработки при температуре 1200±10 °С в течение 1 ч: увеличение в 1000 (а) и 10000 раз (b).

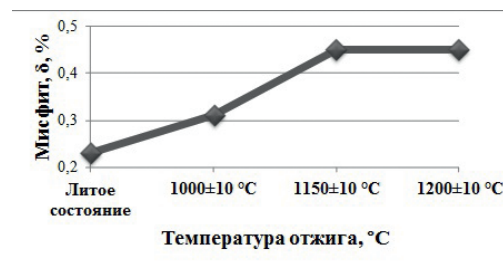


Рис. 5. Влияние температуры отжига на мисфит интерметаллидного сплава ВКНА-1В.



Рис. 6. Влияние температуры отжига интерметаллидного сплава ВКНА-1В на время до разрушения при испытаниях на длительную прочность при температуре 1000°С при постоянном напряжении 180 МПа.

ложительно, это связано с упрочнением прослоек  $\gamma$ -фазы за счет частиц вторичной  $\gamma'$ -фазы.



### Выводы

1. Высокотемпературная термическая обработка интерметаллидного сплава ВКНА-1В при температурах  $1000 \pm 10$ ,  $1150 \pm 10$  и  $1200 \pm 10$  °С в течение 1 ч оказывает влияние на структурно-фазовые параметры: период решетки  $\gamma$ -фазы, объемную долю  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз, мисфит.

2. Выявлена зависимость длительной прочности от мисфита. Режим термической обработки интерметаллидного сплава ВКНА-1В – отжиг при температуре  $1150 \pm 10$  °С в течение 1 ч повышает значения времени до разрушения при температуре 1000 °С в 1.5 раза по сравнению с образцами сплава в литом состоянии.

### Литература

1. **Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, О.А. Базылева** *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*, 2011, № SP2, 13.
2. **Е.Н. Каблов** *Авиационные материалы и технологии*, 2012, № S, 7.
3. **О.А. Базылева, Э.Г. Аргинбаева, Е.Ю. Туренко** *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2012, №5, 27.
4. **Ю.Р. Колобов, Е.Н. Каблов, Э.В. Козлов, Н.А. Конева, К.Б. Поварова, Г.П. Грабовецкий, В.П. Бунтушкин, О.А. Базылева, С.А. Мубояджян, С.А. Будинковский** *Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанозаземлением*, Москва, МИСиС, 2008, 328 с.
5. **О.А. Базылева, Э.Г. Аргинбаева, Е.Ю. Туренко** *Авиационные материалы и технологии*, 2013, № 3, 26.
6. **Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, О.А. Базылева** *Двигатель*, 2010, № 4, 22.
7. **Е.Ю. Туренко, О.А. Базылева, А.В. Шестаков** *Новости материаловедения. Наука и техника*, 2014, № 3, ст. 10 (<http://materialsnews.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/83.pdf>).
8. **В.П. Кузнецов, В.П. Лесников, И.П. Конакова, Н.А. Попов** *МиТОМ*, 2014, № 4, 3.
9. **P. Li, S. Li, Y. Han** *Intermetallics*, 2011, 19, 182.
10. **О.А. Базылева, Ю.А. Бондаренко, Г.И. Морозова, О.Б. Тимофеева** *МиТОМ*, 2014, № 5, 3.
11. **О.А. Базылева, Ю.А. Бондаренко, О.Б. Тимофеева, А.Н. Афанасьев-Ходыкин** *Материаловедение*, 2014, № 3, 15.
12. **О.А. Базылева, Э.Г. Аргинбаева** *Авиационные материалы и технологии*, 2014, № 2, 21.
13. **О.А. Базылева, Е.Ю. Туренко, А.В. Шестаков** *Труды ВИАМ*, 2014, № 9, ст. 02. (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/705.pdf>).
14. **L. Wei, Z. Zhang, H. Zhang, S. Li, S. Gong** *Procedia Engineering*, 2012, 27, 1081.
15. **M. Podrez-Radziszewska, P. Jozwik** *Arch. Civ. Mech. Eng.*, 2011, 11(4), 1011.
16. **Г.И. Морозова** *МиТОМ*, 2012, № 12, 52.
17. **А.В. Горюнов, В.Е. Ригин** *Авиационные материалы и технологии*, 2014, № 2, 3.
18. **Е.Н. Каблов, В.В. Сидоров, Д.Е. Каблов, В.Е. Ригин, А.В. Горюнов** *Авиационные материалы и технологии*, 2012, № S, 97.
19. **Ю.А. Бондаренко, А.Б. Ечин, В.А. Сурова, А.Р. Нарский** *Литейное производство*, 2012, № 7, 14.



# Компьютерное моделирование и экспериментальное исследование реакций рафинирования в вакууме сложнолегированных ренийсодержащих никелевых расплавов от примесей серы и кремния\*

В.В. Сидоров, П.Г. Мин, В.Т. Бурцев, Д.Е. Каблов, В.Е. Вадеев

Исследованы пути и методы повышения чистоты многокомпонентных никелевых расплавов от примесей кремния и серы. При проведении термодинамического моделирования процессов взаимодействия этих примесей с различными соединениями установлена вероятность удаления кремния и серы путем связывания их редкоземельными элементами в тугоплавкие соединения с последующим переходом неметаллических включений в шлак и ассимилированием шлака керамикой тигля, либо удаление их путем адсорбции на пенокерамическом тигле при разливке расплава. Обнаружено, что из всех исследованных редкоземельных элементов применение иттрия наиболее эффективно. Выявлено, что на полноту удаления неметаллических включений из расплава влияет скорость фильтрации расплава: с понижением скорости фильтрации ее эффективность возрастает. Содержание кремния в расплаве можно также понизить при введении закиси никеля, при этом наиболее низкие содержания кремния в расплаве были получены при оптимальном отношении массы закиси никеля к массе плавки, равном 9%. Экспериментальные результаты подтвердили данные термодинамического моделирования.

**Ключевые слова:** вредные примеси, неметаллические включения, рафинирование расплава, фильтрация, сера, кремний, жаропрочный сплав.

\*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12055-офи\_м)

Важнейшим условием реализации высоких технических и технологических свойств литейных высокожаропрочных сплавов является технология их производства, которая должна обеспечить в металле ультранизкое содержание вредных примесей серы, фосфора, кремния, кислорода, азота, примесей цветных металлов (свинца, висмута, сурьмы, олова и др.), неметаллических включений [1–5].

Повышенные требования к чистоте сплавов по примесям особенно важно обеспечить при получении

рабочих лопаток с монокристаллической структурой, которые нашли широкое применение в современных газотурбинных авиационных двигателях [6–10].

В данной работе рассмотрена проблема загрязнения литейных жаропрочных сплавов кремнием и серой и предполагаемые пути и методы рафинирования сплавов для устра-



**СИДОРОВ**  
**Виктор Васильевич**  
доктор технических наук,  
начальник сектора  
ФГУП «ВИАМ»



**МИН**  
**Павел Георгиевич**  
ведущий инженер  
ФГУП «ВИАМ»



**БУРЦЕВ**  
**Валентин Трофимович**  
доктор технических наук,  
профессор, ведущий научный  
сотрудник Института металлургии  
и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН



**КАБЛОВ**  
**Дмитрий Евгеньевич**  
кандидат технических наук,  
начальник сектора  
ФГУП «ВИАМ»



**ВАДЕЕВ**  
**Виталий Евгеньевич**  
инженер ФГУП «ВИАМ»



нения их отрицательного влияния [11–17].

На основании термодинамических расчетов экспериментально были проведены исследования по удалению кремния из многокомпонентных никелевых расплавов. Были проведены плавки ренийсодержащего сплава ЖС32-ВИ, содержащего 100 % отходов, и модельного сплава (масс.%): 94Ni–5.55Al–0.30Si–0.15C в опытно-промышленной вакуумной индукционной печи (ВИП) с емкостью керамического тигля 20 кг (состав керамики: 80 масс.% MgO, 20 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Для рафинирования металла от примеси кремния и его нейтрализации в расплав вводили редкоземельные элементы (РЗЭ) – иттрий, скандий и неодим, щелочноземельные элементы – кальций, магний и барий [18–20]. Расплав разливали через пенокерамический фильтр с активированной рабочей поверхностью в слиток [21], в результате соединения с кремнием адсорбировались на фильтре. Провели количественную оценку загрязненности металла неметаллическими включениями (НВ) (по объемной доле, количеству включений и их максимальному размеру).\*

Методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) определили состав неметаллических включений с кремнием.

\* Исследование выполнила И.В. Исходжанова

Полученные результаты содержания кремния в отрафинированном металле приведены в *таблице 1*. Одновременно в металле контролировали содержание серы [22].

Анализ полученных результатов, основанных на теоретических предположениях, показывает, что предложенная модель удаления кремния вполне обоснована и позволяет понизить максимально его содержание в сплаве на 0.044% (с 0.287 до 0.243%) (*табл. 1*).

При введении иттрия в сплав, загрязненный кремнием, образуются НВ – силициды и оксисилициды иттрия, содержащие по данным МРСА 4–12% Si, 14–18% Y, 40–60% Ni, остальное – небольшие количества Al, Cr, Co, и O<sub>2</sub>. При этом объемная доля НВ в металле после фильтрации снижается почти на порядок с 0.16% до 0.01–0.02%, уменьшается размер включений и их количество (*см. табл. 1*). Необходимо отметить, что после фильтрации одновременно понижается в сплаве остаточное содержание иттрия, что подтверждает факт сорбирования НВ с иттрием на поверхности пенокерамического фильтра при разливке [21].

По результатам термодинамического компьютерного моделирования процесса поведения кремния и алюминия при введении в модельный расплав оксидных никельсодержащих фаз провели в ВИП эксперименты с шихтой рений-рутенийсодержащего сплава ВЖМ-4 массой 10 г. Результаты опытов представлены в *таблице 2*.

Анализ данных таблицы показывает, что:

1) при введении в расплав NiO получены воспроизводимые результаты степени удаления кремния до 29 отн.% и снижения содержания алюминия до 50 отн.%;

2) оптимальным соотношением  $\left(\frac{m_{NiO}}{m_{шихты}}\right)$  для получения максимального значения  $\alpha$  является 9%.

**Таблица 1.** Содержание примесей кремния, серы и неметаллических включений в сплаве ЖС32 (100% отходов) (тигель: 80% MgO, 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

№ п/п	Технология плавки	Содержание примесей, %		Объемная доля неметаллических включений, %	Количество включений на поле зрения, среднее шт/мм <sup>2</sup> (разброс)
		Si	S		
1	Без добавок	0.287	0.00037	0.1626	373 (164–754)
2	ВТР + Mg + Y	0.250	0.0003	0.0795	102 (63–130)
3	ВТР + Mg + Sc	0.258	0.00041	–	–
4	Ca (вакуум) + ВТР + Mg + Y	0.263	0.00024	–	–
5	Ca (аргон) + Mg + Y	0.244	0.00040	0.0119	42 (14–84)
6	Mg (вакуум) + Mg + Y	0.243	0.00038	0.0749	183 (20–707)
7	Mg (аргон) + Mg + Y	0.254	0.00032	0.0248	43 (6–140)
8	Ca (вакуум) + Mg + Y	0.261	0.00016	0.0837	82 (11–123)
9	ВТР + Ba (аргон) + Mg + Y	0.272	0.00020	–	–



Таблица 2. Результаты опытов по снижению содержания кремния в сплаве ВЖМ-4 при введении в расплав NiO (T=1660 °C, P=0.2 МПа)

№ п/п	[Si], масс.%	[Al], масс.%	$\left(\frac{m_{NiO}}{m}\right)$ , отн.%	Степень удаления [Al], β, отн.%	Степень удаления [Si], α, отн.%
0	0.260	6	–	–	–
1	0.208	4.75	2.65	20.8	20
2	0.196	4.23	5.08	29.5	25
3	0.185	3.27	9.12	45.5	29
4	0.192	2.96	10.4	50.7	26
5*	0.208	3.2	10	46.7	20
6	0.195	–	15	–	25

\* Плавка в вакууме (1.3 · 10<sup>-6</sup>) МПа (0.01 мм. рт. ст.).

Одновременно с исследованиями по удалению кремния проводили исследования по удалению серы из многокомпонентного никелевого расплава. В качестве объекта исследования был взят сплав ЖС32-ВИ, содержащий стандартное и повышенное количество серы (соответственно 0.00037 и 0.00370%) и модельный сплав, легированный рением и рутением (масс.%): 63Ni, 0.6Co, 6Re, 4Ru, 4Mo, 4W, 6Al, 3Cr, 4.5Ta и содержащий 0.0022% серы.

Как и в случае с кремнием, предполагалось связать серу в тугоплавкие соединения с РЗЭ, после чего адсорбировать ее на пеннокерамическом фильтре при разливке. Для этого в расплав вводили отдельно иттрий, скандий или неодим, соединения с серой которых имеют температуру плавления выше, чем температура расплава (1500–1550 °C): для YS – 2060 °C, для Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – 1775 °C, для NdS – 2200 °C. Одновременно анализировали в металле содержание кремния.

Полученные результаты приведены в таблицах 1, 3.

Анализ полученных результатов показывает, что указанные РЗЭ позволяют эффективно удалить серу из расплава, однако степень удаления серы зависит от ее первоначального содержания в сплаве: чем выше первоначальное содержание серы в металле, тем более полно происходит ее удаление.

Поскольку расплав, содержащий НВ, при разливке проходит через пеннокерамический фильтр и контактирует с керамикой, для более полного удаления включений путем сорбирования керамикой скорость фильтрации понизили. Для этого в разливочной воронке был уменьшен диаметр сливного отверстия, что позволило понизить скорость фильтрации с 0.6 до 0.47 кг/с. При этом содержание серы в сплаве ЖС32-ВИ снизилось с 0.037 до 0.0006%, т.е. в 6 раз (плавка №3, табл. 3).

При стандартной скорости фильтрации 0.6 кг/с содержание серы понизилось с 0.0037% только до 0.0010%, т.е. в 3.7 раза (плавка №2, табл. 3).

При первоначально низком содержании серы в металле (0.00037%) и стандартной скорости фильтрации 0.6 кг/с ее содержание в сплаве понизилось в 2 раза (до 0.00016%, табл. 1).

Таблица 3. Содержание примесей кремния и серы в сплаве ЖС32-ВИ (100 % отходов) (тигель 80% MgO, 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

№ плавков	Сплав	Технология плавки	Скорость фильтрации, кг/с	Содержание примесей, %	
				Si	S
1	ЖС32-ВИ	Без добавок	–	0.308	0.0037
2		Ca (аргон) + Mg + Y	0.6	0.271	0.0010
3		Ca (аргон) + Mg + Y	0.47	0.251	0.0006
4		Ca (аргон) + Mg + Nd	0.6	0.277	0.0008
5	ВЖМ4-ВИ	Без добавок	–	0.227	0.0022
6		Ca (аргон) + Mg + Y	0.40	0.203	0.0002

Анализ таблиц 1, 3 также показывает, что из всех исследованных РЗЭ для удаления серы из расплава применение иттрия наиболее эффективно.

Эффективность уменьшения скорости фильтрации была подтверждена также на рений-рутенийсодержащем сплаве ВЖМ4-ВИ. Используя разливочную воронку с уменьшенным диаметром сливного отверстия, перед началом фильтрации была понижена температура расплава относительно предыдущих плавок на 20 °С, что позволило дополнительно понизить скорость фильтрации до 0.40 кг/с. Полученные результаты (табл. 3), показывают, что в этом случае после фильтрации содержание серы в сплаве понизилось в 10 раз – до 0.0002 масс. %.

Таким образом, была выявлена определенная закономерность: при скорости фильтрации  $V = 0.6$  кг/с содержание серы в металле понизилось в 3.7 раза, при  $V = 0.47$  кг/с – в 6 раз, при  $V = 0.40$  кг/с – в 10 раз.

За счет понижения скорости фильтрации при разливке расплава через пенокерамический фильтр удалось более полно удалить из металла кремний (табл. 3). При пониженной скорости фильтрации 0.47 кг/с содержание кремния в металле снизилось с 0.308 до 0.251% (на 0.057%), тогда как при стандартной скорости фильтрации (0.60 кг/с) – только до 0.271% (на 0.037%).

Регулирование скорости фильтрации расплава через пенокерамику позволяет наиболее полно сорбировать НВ с серой, кремнием и другими примесями на пенокерамическом фильтре.

## Выводы

1. Термодинамическое моделирование процессов взаимодействия силицидообразующих элементов Ва, Са, Тi, Y, Та (1 масс. % от массы шихты) с кремнием в смеси с металлом модельного состава (масс. % в металле): (86–87)Ni, (6)Al, (5)Cr, (0.2–0.5)Si, (0–0.2)C при температурах 1600–2000 К и разрежении ( $3 \cdot 10^{-4}$ )–( $1.3 \cdot 10^{-7}$ ) МПа показало вероятность удаления кремния при введении в расплав соединений Са, Тi и Y с последующим переходом неметаллических включений в шлак и ассимилированием шлака керамикой тигля или фильтрованием расплава и удалением включений.

2. Экспериментальные результаты подтвердили данные термодинамического моделирования процессов взаимодействия силицидообразующихся РЗЭ иттрия и скандия с кремнием, в результате чего образующиеся НВ в виде силицидов и оксисилицидов РЗЭ удаляются в результате сорбирования на пенокерамическом фильтре при разливке металла.

3. В опытах со сплавом ВЖМ-4 получены воспроизводимые результаты степени удаления кремния  $\alpha$  до 29 отн. % и снижения содержания алюминия до 50 отн. % при введении NiO. Оптимальным отношением  $\left( \frac{m_{NiO}}{m_{шихты}} \right)$  для получения максимального значения  $\alpha$  является 9%.

4. Экспериментально показано, что для связывания серы в тугоплавкое термодинамически стойкое соединение эффективно введение в расплав РЗЭ с последующей фильтрацией расплава через пенокерамический фильтр с активной рабочей поверхностью и сорбирование включений на фильтре, при этом степень удаления серы зависит от ее первоначального содержания в сплаве. В результате теоретических и экспериментальных исследований было получено в готовом металле ультранизкое содержание серы, равное 0.0002 масс. %.

5. Установлено, что на полноту удаления НВ из расплава влияет скорость фильтрации расплава: с понижением скорости фильтрации ее эффективность возрастает.

## Литература

1. Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, Б.С. Ломберг, В.В. Сидоров  
Проблемы черной металлургии и материаловедения, 2013, № 3, 47.
2. П.Г. Мин, А.В. Горюнов, В.Е. Вадеев  
Технология металлов, 2014, № 8, 12.
3. Д.Е. Каблов, В.В. Сидоров, П.Г. Мин  
Авиационные материалы и технологии, 2012, № 2, 32.
4. В.В. Сидоров, В.Е. Ригин, О.Б. Тимофеева, П.Г. Мин  
Авиационные материалы и технологии, 2013, № 3, 32.
5. Д.Е. Каблов, В.В. Сидоров, П.Г. Мин  
МиТОМ, 2014, № 1, 8.
6. Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, О.А. Базылева  
Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение, 2011, № SP2, 13.



## Abstract

The ways and methods to improve the purity of multiconstituent nickel melts from silicon and sulfur impurities were studied. During conducting thermodynamic simulation the processes of interaction these impurities with deferent compounds it was established a probability of silicon and sulfur remove by way of combine them with rear earth metals in high melting compounds with subsequent nonmetallic inclusions transferring in slag and slag absorption by crucible ceramic or else their remove by absorption on foam filter during melt pouring. As a result of conducted investigation it was established that from all studied rear earth metals the yttrium usage is the most effective. It was established that filtration rate effects on completeness removal of nonmetal inclusions from melt: with decreasing the filtration rate its effectiveness increase. The silicon content in alloy can be decreased by nickel oxide addition as a consequence the lowest silicon content in alloy was produced at optimum relation of nickel oxide mass to melt mass equal 9 %. The experimental results confirmed thermodynamic simulation data.

**Keywords:** harmful impurities, nonmetallic inclusions, melt refining, filtration, sulfur, silicon, superalloy.

## References

1. E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, B.S. Lomberg, V.V. Sidorov *Problemy chyornoy metallurgii i materialovedeniya [Issues of ferrous metallurgy and materials science]*, 2013, No.3, 47 (in Russian).
2. P.G. Min, A.V. Goryunov, V.E. Vadeev *Tekhnologiya metallov [Metals technology]*, 2014, No.8, 12.
3. D.E. Kablov, V.V. Sidorov, P.G. Min *Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2012, No.2, 32 (in Russian).
4. V.V. Sidorov, V.E. Rigin, O.B. Timofeeva., P.G. Min *Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2013, No.3, 32 (in Russian).
5. D.E. Kablov, V.V. Sidorov, P.G. Min *Metal Sci. Heat Treatment*, 2014, 56, 9.
6. E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, O.A. Bazyleva *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana [Herald of Bauman Moscow State Technical University]*, 2011, No.SP2, 13.
7. E.N. Kablov, B.S. Lomberg, O.G. Ospennikova *Krylyya Rodiny [Wings of Motherland]*, 2012, No.3–4, 34 (in Russian).
8. E.N. Kablov, V.V. Sidorov, D.E. Kablov, V.E. Rigin, A.V. Goryunov *Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2012, No.5, 97 (in Russian).
9. E.N. Kablov, N.V. Petrushin, L.B. Vasilenok, G.I. Morozova *Materialovedenie [Materials Science]*, 2000, No.3, 38 (in Russian).
10. E.N. Kablov, N.V. Petrushin, M.B. Bronfin, A.A. Alekseev *Metally [Metals]*, 2006, No.5, 406.
11. P.G. Min, V.V. Sidorov *Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2013, No. 4, 20.
12. P.G. Min, V.V. Sidorov *Trudy VIAM [Transactions of VIAM]*, 2014, No.9, 01 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/704.pdf>) (in Russian).
13. V.V. Sidorov, P.G. Min *Russian Metallurgy [Metally]*, 2014, No.12, 982.
14. V.V. Sidorov, P.G. Min *Russian Metallurgy [Metally]*, 2014, No.12, 987.
15. C. Sarioglu, C. Stinner, J.R. Blachere, N. Birks, F.S. Pettit, G.H. Meier, in *Superalloys. The Minerals, Metals & Materials Society*, 1996, pp. 71–80.
16. T.M. Simpson, A.R. Price, in *Superalloys. The Minerals, Metals & Materials Society*, 2000, pp. 387–392.
17. J.D. Irvine, R.G. Vogt, D.L. Bierstine, C.M. Stabile, J.R. Mihalisin, J.S. Smith, J.P. Kunkle, G.R. Cole, T.W. Nielsen *Pat. US 5922148*, 1999 (in USA).
18. E.N. Kablov, V.V. Sidorov *Perspektivnye materialy [Advanced materials]*, 2001, No.1, 23 (in Russian).
19. V.V. Sidorov, O.B. Timofeeva, V.A. Kalitsev, A.V. Goryunov *Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2012, No.4, 8 (in Russian).
20. E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, A.V. Vershkov *Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2013, No.2, 01, (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/718.pdf>) (in Russian).
21. V.V. Sidorov, I.V. Iskhodzhanova, V.E. Rigin, Yu. I. Folomeykin *Russian Metallurgy (Metally)*, 2012, No. 12, 1053.
22. E.A. Mekhanik, P.G. Min, N.V. Gundobin, G.Yu. Rastegaeva *Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2014, No.9, 12 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/718.pdf>) (in Russian).

\*

The work was financially supported by RFBR (project N 13-08-12055-ofi\_m)

## Влияние лантаноидов на структуру жаропрочных никелевых сплавов\*

Е.Б. Чабина, Е.В. Филонова, Б.С. Ломберг, М.М. Бакрадзе

Исследовано влияние микролегирования высокожаропрочного деформируемого никелевого сплава системы Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb редкоземельными элементами (лантаноидами) группы IIIb Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева на строение границ зерен и межфазных границ. Введение в сплав лантана, празеодима, неодима, гадолиния, диспрозия, гольмия, лютеция приводит к изменению строения границ зерен и межфазных границ: происходит дополнительное выделение наноразмерной  $\gamma'$ -фазы вблизи границ зерен и дополнительное выделение по границам зерен интерметаллидных фаз  $\gamma/\gamma'$ , содержащих редкоземельные элементы, количество которых для указанных лантаноидов различно. Установлено влияние добавок лантаноидов на параметр размерного несоответствия кристаллических решеток  $\gamma$ -фазы и когерентной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы.

**Ключевые слова:** высокожаропрочные никелевые сплавы, фазовый состав, микроструктура, границы зерен, межфазные границы, редкоземельные элементы.

\*

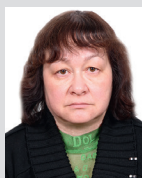
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12102-офи\_м)

### Введение

Высокожаропрочные деформируемые никелевые сплавы используются в сложнонагруженных конструкциях, которые работают в условиях циклического неравномерного изменения температур и напряжений [1, 2]. Эти материалы обладают уникальным сочетанием характеристик, которые обеспечивают работоспособность узлов и деталей в жестких условиях: высокий уровень длительной и кратковременной прочности, а также высокая пластичность во всем диапазоне рабочих температур, отсутствие чувствительности к концентраторам напряжений при статическом нагружении, достаточно высокое сопротивление малоциклового усталости, стабильность структуры, т.е. отсутствие фазовых превращений, приводящих к существенному изменению служеб-

ных свойств в процессе длительной наработки, хорошая технологичность, т.е. способность подвергаться горячей и холодной обработке [3–8]. Практически все перечисленные выше свойства являются структурно-чувствительными [9–11].

Одной из причин нестабильности структурно-фазового состояния гетерофазного поликристаллического материала является наличие в нем границ зерен и фаз, обладающих избыточной поверхностной энергией. Естественное стремление системы перейти в более стабильное состояние может со временем привести к изменению структуры, а следователь-



**ЧАБИНА**

**Елена Борисовна**

кандидат технических наук,  
заместитель начальника  
Испытательного центра  
ФГУП «ВИАМ»



**ФИЛОНОВА**

**Елена Владимировна**

начальник сектора  
ФГУП «ВИАМ»



**ЛОМБЕРГ**

**Борис Самуилович**

доктор технических наук,  
главный научный сотрудник  
ФГУП «ВИАМ»



**БАКРАДЗЕ**

**Михаил Михайлович**

кандидат технических наук,  
начальник лаборатории  
ФГУП «ВИАМ»

но, свойств материала и его разрушению [9, 12, 13]. Поскольку структурная стабильность является одним из основных критериев эксплуатационной надежности материала, то исследование состояния внутренних поверхностей раздела, к которым относятся границы зерен и фаз, является важным моментом в определении путей повышения структурной стабильности [12].

Известны элементы, присутствие которых даже в малых количествах оказывает сильное влияние на структуру и свойства металлических конструкционных материалов. Эффект может иметь как отрицательный характер в случае вредных примесей, так и положительный, как например при введении микролегирующих добавок, оказывающих воздействие на широкий спектр механических свойств, характер и кинетику фазовых превращений и структурную стабильность материала. Основной причиной эффекта сильного воздействия на свойства сплавов малых (порядка тысячных долей весовых процентов) добавок является неравномерное распределение вводимых элементов в объеме материала, когда локальная их концентрация может достигать десятков процентов [9, 12–14]. Эффективное воздействие малых концентраций элементов обусловлено их взаимодействием с локальными дефектами структуры, к которым можно отнести, в частности, различные типы внутренних поверхностей раздела металлических материалов. Адсорбирующиеся на этих поверхностях раздела примесные атомы изменяют их поверхностную энергию, радикально влияя на свойства [13]. Воздействие микролегирующих добавок может быть связано, по крайней мере, с несколькими механизмами. Одним из них является устранение влияния вредных примесей благодаря образованию стойких химических соединений благоприятной морфологии. Возможно также вытеснение вредных примесей с наиболее слабых поверхностей раздела. Наконец, при

совместном присутствии на границах раздела полезных и вредных примесей возможна нейтрализация последних [9, 13, 15].

В настоящее время для микролегирования высокожаропрочных деформируемых никелевых сплавов используются такие элементы, как Mg, Sc, Zr, В, а также редкоземельные элементы (РЗЭ). Последние оказывают рафинирующее воздействие при выплавке сплавов, связывая вредные для никелевых сплавов элементы (серу, фосфор, кислород) в мелкодисперсные соединения, снижая их концентрацию на внутренних поверхностях раздела [7, 9, 15–17]. Являясь поверхностно-активными элементами, РЗЭ эффективно упрочняют границы зерен и фаз, повышают структурно-фазовую стабильность сплавов [9, 18]. Из 14 лантаноидов, относящихся к группе IIIb Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, для микролегирования никелевых жаропрочных сплавов традиционно используются лантан и церий [8, 19]. Авторами была исследована возможность использования для микролегирования жаропрочных деформируемых никелевых сплавов празеодима и неодима, входящих в группу лантаноидов, дополнительно к лантану и церию [18–20]. Установлено, что микролегирование деформируемого сплава системы Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb лантаноидами приводит к выделению дополнительной интерметаллидной фазы, содержащей РЗЭ, а ее количество, размеры и морфология зависят от сочетания введенных в сплав лантаноидов [20]. Показано, что совместное микролегирование неодимом, лантаном и скандием обеспечивает структурную и фазовую стабильность сплава при длительных наработках и повышение кратковременной и длительной прочности [18]. Поскольку лантаноиды обладают схожими физическими и химическими свойствами, но при этом имеют различную валентность, электронное строение и атомный радиус [22], представляет интерес изучение возможности использования для микролегирования других элементов группы IIIb Периодической системы.

Цель настоящего исследования заключалась в установлении закономерностей формирования структуры границ зерен и межфазных границ высокожаропрочного поликристаллического никелевого сплава системы Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb при микролегировании РЗЭ группы IIIb.

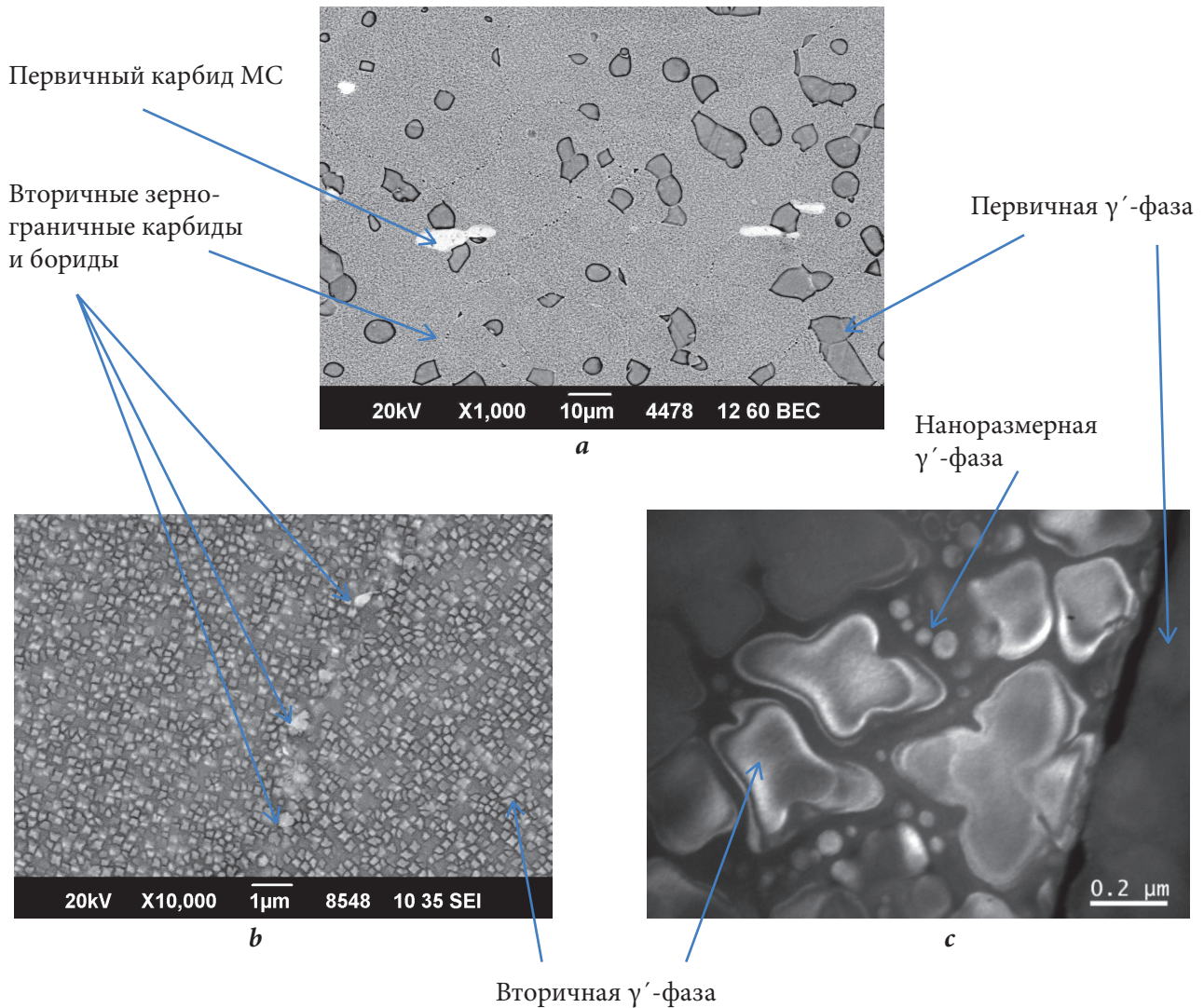
#### Материалы и методика эксперимента

С помощью комплекса высокоразрешающих металлофизических методик [22] проведены исследования структурно-фазового состояния семи модельных плавок высокожаропрочного никелевого деформи-

руемого сплава системы Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb, которые содержали микролегирующие добавки РЗЭ (лантаноидов) группы IIIb: лантана, празеодима, неодима, гадолиния, диспрозия, гольмия, лютеция. Базовая плавка, в которую добавлен лантан в количестве 0.05 масс.% (по расчету), была выплавлена в вакуумно-индукционной печи. Из материала базовой плавки было изготовлено 7 электродов по 20 кг, которые переплавили в вакуумно-индукционной печи в тигле 20 кг и разлиты в слитки. В жидкий расплав вводили РЗЭ: Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Lu в количестве 0.05 масс.% (по расчету) каждый. Таким образом, исходная плавка (состав 1) содержала только La. Остальные плавки помимо La содержали Nd (состав 2), Pr (состав 3), Gd (состав 4), Dy (состав 5), Ho (состав 6), Lu (состав 7). Полученные электроды были переплавлены в вакуумно-дуговой печи.

Слитки были продеформированы методом осадки на гидравлическом прессе и термообработаны по стандартному режиму для сплавов данного класса, а именно: закалка с температуры полного растворения упрочняющей  $\gamma'$ -фазы и двухступенчатое старение для обеспечения наиболее полного выделения вторичной  $\gamma'$ -фазы [7, 9].

Структуру и фазовый состав материала изучали в состоянии после термической обработки. Было проведено исследование микроструктуры с качественной идентификацией фаз методом растровой электронной микроскопии в режимах вторичных и



**Рис. 1.** Типичная структура деформируемых сплавов системы легирования Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb в термообработанном состоянии: общий вид (РЭМ, режим обратно-отраженных электронов) (a); граница зерна (РЭМ, режим вторичных электронов) (b); наноразмерная  $\gamma'$ -фаза, снимок получен на просвечивающем электронном микроскопе (c).



обратно-отраженных электронов на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6490LV с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа INCA 450 и определение периода кристаллической решетки фаз методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D\Max-2500.

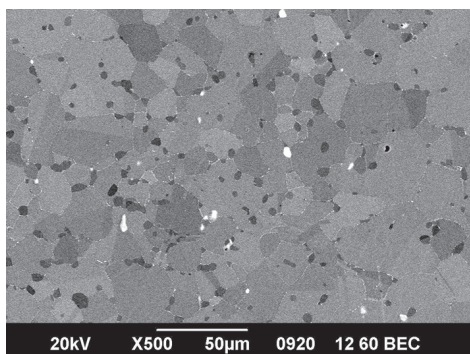
**Результаты исследования и их обсуждение**

На рис. 1 представлена типичная для сплавов системы легирования Ni-Co-Cr-Al-Ti-W-Mo-Nb в термообработанном состоянии структура: зерна  $\gamma$ -твердого раствора размером 20–30 мкм с первичными частицами интерметаллидной  $\gamma'$ -фазы размером 2.0–5.0 мкм, равномерно распределенными по границам зерен (рис. 1а). Внутри зерна твердый раствор упрочнен мелкими частицами вторичной  $\gamma'$ -фазы с размером частиц 0.1–0.3 мкм (рис. 1б) и третичной на-

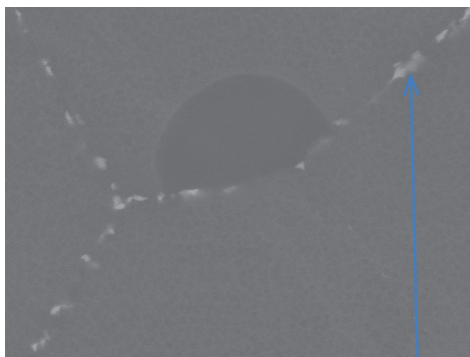
норазмерной  $\gamma'$ -фазы с размером частиц 50–70 нм (рис. 1с). Границы зерен упрочнены частицами зернограничной  $\gamma'$ -фазы и вторичными карбидами и бориды на основе Mo. В сплаве имеется небольшое количество первичных карбидов MC на основе Nb и Ti размером 3.0–8.0 мкм [19, 20]. На изображении структуры, полученном в режиме обратно-отраженных электронов (рис. 1а), контраст изображения в котором создается за счет разницы средних атомных номеров, фазы на основе более тяжелых элементов Mo, Nb выглядят светлыми на фоне матрицы, представляющей собой твердый раствор на основе никеля и кобальта.

По результатам качественного микрорентгеноспектрального анализа первичных и зернограничных избыточных фаз установлено, что введение в деформируемый высокожаропрочный никелевый сплав системы Ni-Co-Cr-Al-Ti-W-Mo-Nb микролегирующих добавок РЗЭ приводит к изменению его фазового состава. Дополнительно к имеющимся в материале фазам ( $\gamma$ -твердый раствор, упрочняющая  $\gamma'$ -фаза, карбиды и бориды) происходит выделение интерметаллидных фаз, содержащих РЗЭ. Это подтверждает полученные авторами ранее результаты относительно влияния добавок празеодима и неодима на фазовый состав сплава [20]. Добавление гадолиния, диспрозия, гольмия и лютеция влияют на фазовый состав сплава аналогичным образом.

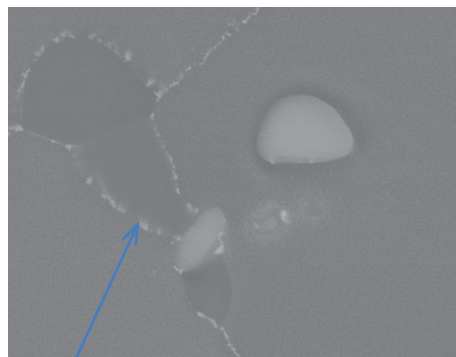
Интерметаллидные фазы, содержащие РЗЭ, имеют различную морфологию и размер: от глобулярных размером 3.0–7.0 мкм (первичные фазы, равномерно распределены в объеме материала, рис. 2а) до включений размером 0.1–1.0 мкм (вторичные фазы, выделившиеся по границам зерен и межфазным границам  $\gamma/\gamma'$  совместно с карбидами и боридами, рис. 2б, с). При этом количество и морфология вторичных фаз,



а



б



с

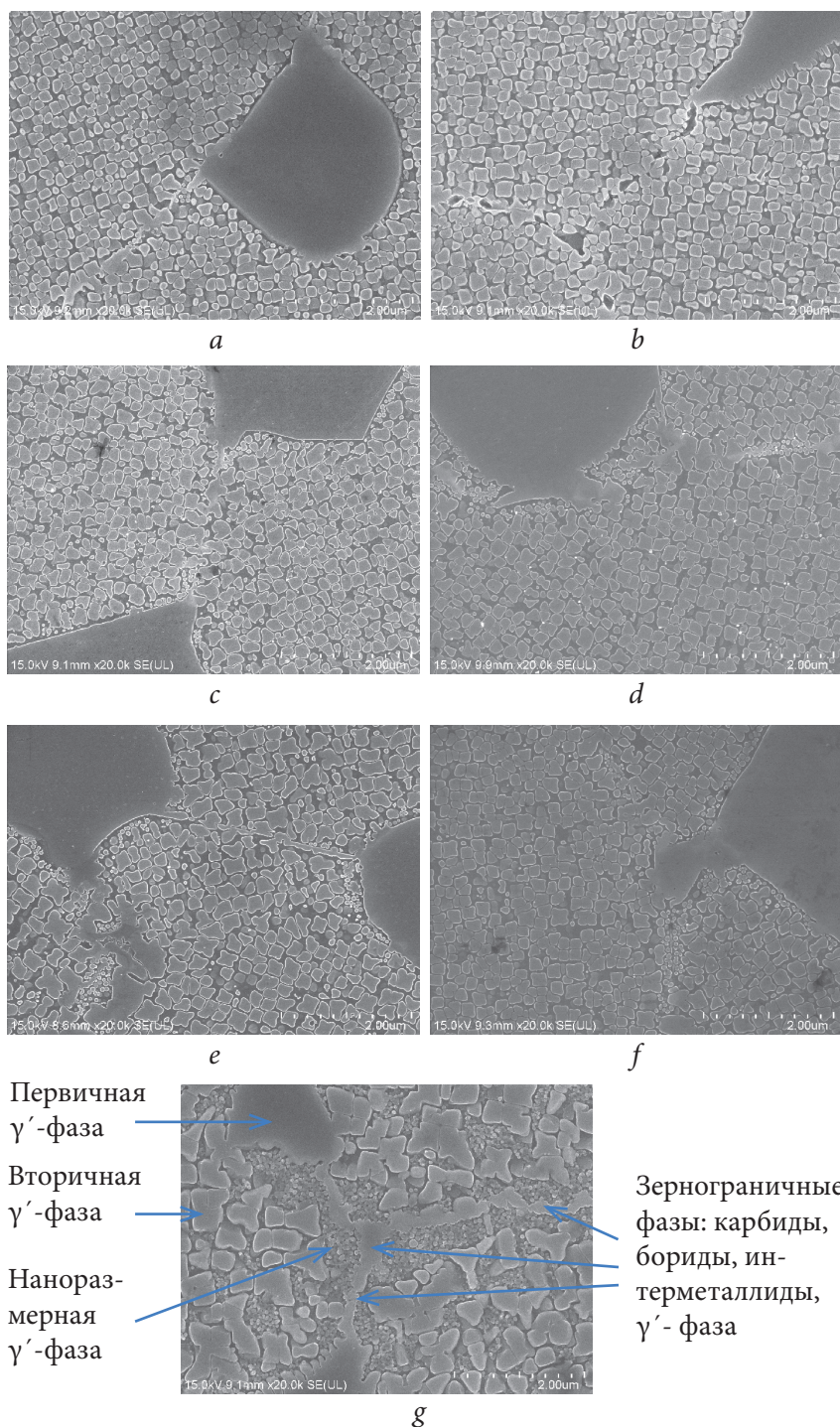
Вторичные зернограничные карбиды, бориды и интерметаллидные фазы

**Рис. 2.** Карбидные, боридные и интерметаллидные фазы на границах зерен и межфазных границах. РЭМ-изображения получены в режиме обратно-отраженных электронов: общий вид (а); состав 1, добавлен La (увеличение в 2000 раз) (б); состав 6, добавлены La и Nb (увеличение в 2000 раз) (с).

выделившихся по границам зерен, и первичной  $\gamma'$ -фазы для составов с различными РЗЭ отличаются. Так, например, в случае, когда добавлен только лантан (состав 1, *рис. 2b*) частицы вторичных карбидной, боридной и интерметаллидной фаз на границах зерен и межфазной границе имеют глобулярную форму и расположены равномерно. Такое строение границ благоприятно для деформируемых никеле-

вых сплавов и обеспечивает высокие характеристики прочности и пластичности материала [9]. При добавлении лантана и гольмия (состав 6, *рис. 2c*) вторичные избыточные фазы образуют по границам зерен и фаз непрерывную сетку, что отрицательным образом сказывается на их когезивной прочности и снижает свойства материала.

На *рис. 3* приведена структура границ зерен и межфазных границ модельных плавков. Анализ изображений показывает, что введение добавок РЗЭ группы IIIb (лантана, празеодима, неодима, гадолиния, диспрозия, гольмия, лютеция) приводит к изменению строения границ зерен и межфазных границ  $\gamma/\gamma'$ : по границам зерен и первичной  $\gamma'$ -фазы происходит дополнительное выделение наноразмерной  $\gamma'$ -фазы. Для плавков различных составов количество дополнительно выделившейся фазы различно. В плавках, содержащих только лантан (состав 1, *рис. 3a*) и лантан с лютецием (состав 7, *рис. 3b*), количество наноразмерной  $\gamma'$ -фазы по границам зерен и фаз небольшое, при этом частицы вторичной  $\gamma'$ -фазы сохраняют кубоидную форму. В плавках, содержащих лантан и празеодим (состав 3, *рис. 3c*), лантан и диспрозий (состав 5, *рис. 3d*), лантан и неодим (состав 2, *рис. 3e*) количество дополнительно выделившейся наноразмерной  $\gamma'$ -фазы увеличивается. При этом в случае добавления лантана и празеодима частицы вторичной  $\gamma'$ -фазы сохраняют кубоидную форму, а при добавлении лантана и диспрозия, а также лантана и неодима наблюдаются отдельные частицы, форма которых неправильная. Добавление лантана и гадолиния (состав 4, *рис. 3f*) приводит к дальнейшему увеличению количества дополнительно выделившейся наноразмерной  $\gamma'$ -фазы, а форма боль-



**Рис. 3.** Структура границ зерен и межфазных границ модельных плавков. РЭМ-изображения получены во вторичных электронах при увеличении в 20 000 раз: а – состав 1, добавлен La; б – состав 7, добавлены La и Lu; с – состав 3, добавлены La и Pr; d – состав 5, добавлены La и Dy; e – состав 2, добавлены La и Nd; f – состав 4, добавлены La и Gd; g – состав 6, добавлены La и Ho.

**Таблица 1.** Периоды решетки и мисфит в модельном сплаве системы Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb с добавлением РЗЭ

Образец	Периоды кристаллических решеток, Å		Мисфит, %
	$\gamma$	$\gamma'$	
Состав 1 (La)	3.6326	3.6215	0.31
Состав 7 (La+Lu)	3.6296	3.6227	0.19
Состав 3 (La+Pr)	3.6230	3.6160	0.19
Состав 5 (La+Dy)	3.6341	3.6290	0.14
Состав 2 (La+Nd)	3.6230	3.6178	0.14
Состав 4 (La+Gd)	3.6266	3.6221	0.12
Состав 6 (La+Ho)	3.6308	3.6254	0.15

шинства частиц вторичной  $\gamma'$ -фазы – кубоидная. При добавлении лантана и гольмия (состав 6, рис. 3г) происходит сильное изменение структуры сплава: на границах зерен и межфазных границах выделяется большое количество наноразмерной  $\gamma'$ -фазы, а частицы вторичной  $\gamma'$ -фазы приобретают неправильную форму и их размер увеличивается.

Важными структурными параметрами, характеризующими состояние межфазных поверхностей раздела  $\gamma/\gamma'$ , являются периоды кристаллических решеток твердых растворов никеля ( $a_\gamma$ ) и упрочняющей  $\gamma'$ -фазы ( $a_{\gamma'}$ ) [23, 24]. Для большинства жаропрочных сплавов эти величины не равны, и для количественного описания степени их рассогласования вводят параметр несоответствия (мисфит), определяемый как:

$$(a_\gamma - a_{\gamma'})/a_\gamma \cdot 100 \% \quad (1)$$

Величина мисфита параметров кристаллических решеток фаз влияет на свойства сплава и на структурную стабильность. Поэтому при разработке новых жаропрочных никелевых сплавов стремятся получить оптимальный мисфит, при котором обеспечиваются максимальное упрочнение и стабильность структуры [2, 9, 24].

Для определения параметров кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз была выполнена съемка образцов семи модельных плавок на дифрак-

тометре D\MAX-2500 фирмы «RIGAKU» в  $\text{Cu-K}_\beta$ -излучении. Диапазон сканирования в интервале углов  $2\theta$  составлял  $79\text{--}86^\circ$  с шагом  $0.05^\circ$ . Рабочий режим дифрактометра: напряжение 30 кВ, ток 100 мА, время экспозиции 25 с на точку. Параметр несоответствия рассчитывали по формуле (1). Результаты приведены в таблице 1.

Как видно из приведенных данных, добавление в сплав системы Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb РЗЭ группы IIIb влияет на мисфит. При выделении по границам зерен и межфазным границам дополнительной наноразмерной  $\gamma'$ -фазы величина мисфита снижается тем сильнее, чем больше количество дополнительной наноразмерной  $\gamma'$ -фазы. Самый большой мисфит наблюдается в составе 1, содержащем только лантан (0.31%), в котором дополнительной наноразмерной  $\gamma'$ -фазы практически нет; самый маленький – в составе 4 (лантан с гадолинием), в котором количество дополнительной наноразмерной  $\gamma'$ -фазы максимально (0.12%). При этом во всех составах кроме состава 6 (лантан с гольмием) большинство частиц вторичной  $\gamma'$ -фазы сохранили кубоидную форму. В составе 6 (лантан с гольмием), выделилось большое количество наноразмерной  $\gamma'$ -фазы, а частицы вторичной  $\gamma'$ -фазы приобрели неправильную форму и их размер увеличился. Вероятно, это привело к частичной потере когерентности и увеличению величины мисфита до 0.15%.

## Выводы

1. Введение в деформируемый жаропрочный никелевый сплав системы Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb микролегирующих добавок РЗЭ группы IIIb Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева (лантана, празеодима, неодима, гадолиния, диспрозия, гольмия, лютеция) приводит к изменению его фазового состава. Дополнительно к имеющимся в материале фазам ( $\gamma$ -твердый рас-

- твор, упрочняющая  $\gamma'$ -фаза, карбиды и бориды) происходит выделение первичных (равномерно в материале) и вторичных (по границам зерен и межфазным границам) интерметаллидных фаз, содержащих лантаноиды, количество и состав которых зависит от того, какие именно РЗЭ введены в материал.
2. Микролегирование жаропрочного никелевого деформируемого сплава лантаноидами приводит к дополнительному выделению частиц наноразмерной  $\gamma'$ -фазы по границам зерен и межфазным границам. При этом с увеличением количества дополнительно выделившейся фазы снижается размерное несоответствие параметров кристаллических решеток (мисфит) фаз  $\gamma$  и  $\gamma'$ .
  3. Данные о влиянии добавок лантаноидов на структуру жаропрочных никелевых сплавов могут быть использованы для разработки научных основ управления процессами формирования заданной структуры материалов (в первую очередь внутренних поверхностей раздела) при разработке новых и совершенствовании существующих.

## Литература

1. **Е.Н. Каблов**  
*Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 5, 7.
2. **История авиационного металловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди**, под общ. ред. Е.Н. Каблова. – М.: ВИАМ, 2012, с. 188–193.
3. **Е.Н. Каблов, Б.С. Ломберг, О.Г. Оспенникова**  
*Крылья Родины*, 2012, № 3–4, 34.
4. **Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, Б.С. Ломберг**  
*Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 5, 129.
5. **М.М. Бакрадце, С.В. Овсепян, С.А. Шугаев, М.Н. Летников**  
*Труды ВИАМ*, 2013, № 9, ст. 01 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/244.pdf>).
6. **Б.С. Ломберг, С.В. Овсепян, М.М. Бакрадце, И.С. Мазалов**  
*Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 5, 52.
7. **Б.С. Ломберг, С.В. Овсепян, М.М. Бакрадце**  
*Авиационные материалы и технологии*, 2010, № 2, 3.
8. **Б.С. Ломберг, С.В. Овсепян, М.М. Бакрадце**  
*Материаловедение*, 2010, № 7, 24.
9. **Суперсплавы Т. II**, кн. 1., под ред. Ч.Т. Симса, Н.С. Столофа, У.К. Хагеля. – М.: Металлургия, 1995, 384 с.
10. **Б.С. Ломберг, М.М. Бакрадце, Е.Б. Чабина, Е.В. Филонова**  
*Авиационные материалы и технологии*, 2011, № 2, 25.
11. **Е.В. Филонова, М.М. Бакрадце, А.Я. Кочубей, Н.Л. Вавилин**  
*Авиационные материалы и технологии*, 2014, № 3, 10.
12. **С.З. Бокштейн, С.Т. Кишкин, Р.Е. Шалин**  
В сб. *Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков.* – М.: ВИАМ, 1994, с. 547–553.
13. **Физическое металловедение. Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов**, под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. – М.: Металлургия, 1987, 639 с.
14. **M. McLean, A. Strang**  
*Metals Technology*, 1984, 11(10), 454.
15. **Е.Б. Чабина**  
Автореф. дис. канд. техн. наук, ВИАМ, Москва, 2005, 194 с.
16. **В.Н. Артюшов, А.А. Кудрин, М.С. Кирпичников, Л.Л. Пономарева**  
*Металлург*, 2011, № 8, 69.
17. **Э.В. Козлов, Е.Л. Никоненко, Н.А. Попова, Н.А. Конева**  
*Вестник ТГУ*, 2013, 18, 1527.
18. **Б.С. Ломберг, М.М. Бакрадце, Е.Б. Чабина, Е.В. Филонова**  
*Металлург*, 2013, № 9, 93.
19. **Е.Б. Чабина, Е.В. Филонова, Б.С. Ломберг, М.М. Бакрадце**  
*Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2012, № 6, с. 22–27.
20. **Е.Б. Чабина, Е.В. Филонова, Б.С. Ломберг, Д.В. Зайцев**  
*Металлы*, 2014, № 6, 62.
21. **Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова, И.В. Буров, И.А. Маркова, О.П. Наумкин**  
*Сплавы редкоземельных металлов.* – М.: Изд-во АН СССР, 1962, 267 с.
22. **Е.Б. Чабина, А.А. Алексеев, Е.В. Филонова, Е.А. Лукина**  
*Труды ВИАМ*, 2013, № 5, ст. 06 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/37.pdf>).
23. **А.И. Самойлов, Р.М. Назаркин, Н.С. Моисеева**  
*Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2013, 79(6), 33.
24. **Р.Е. Шалин, И.Л. Светлов, Е.Б. Качанов, В.Н. Толораия, О.С. Гаврилин**  
*Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов.* – М.: Машиностроение, 1997, 336 с.



## References

1. **E.N. Kablov**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2012, No. 5, 7.
2. *History of aviation metallurgical science. VIAM – 80 years: years and people*, Ed. E.N. Kablov, Moscow, VIAM, 2012, pp. 188-193.
3. **E.N. Kablov, B.S. Lomberg, O.G. Ospennikova**  
*Krylyya Rodiny [Homeland Wings]*, 2012, No. 3-4, 34.
4. **E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, B.S. Lomberg**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2012, No. 5, 129.
5. **M.M. Bakradze, S.V. Ovsepyan, S.A. Shugayev, M.N. Letnikov**  
*Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2013, No. 9 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/244.pdf>).
6. **B.S. Lomberg, S.V. Ovsepyan, M.M. Bakradze, I.S. Mazalov**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2012, No. 5, 52.
7. **B.S. Lomberg, S.V. Ovsepyan, M.M. Bakradze**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2010, No. 2, 3.
8. **B.S. Lomberg, S.V. Ovsepyan, M.M. Bakradze**  
*Inorg. Mater. Appl. Res. [Materialovedenie]*, 2010, No. 7, 23 (in Russian).
9. *Superalloys II*, Eds C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel  
A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons.
10. **B.S. Lomberg, M.M. Bakradze, E.B. Chabina, E.V. Filonova**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2011, No. 2, 25.
11. **E.V. Filonova, M.M. Bakradze, A.Ya. Kochubey, N.L. Vavilin**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2014, No. 3, 10.
12. **S.Z. Bokshstein, S.T. Kishkin, R.E. Shalin**  
*In Aviation materials at turn of the XX-XXI centuries*, Moscow, VIAM, 1994, pp. 547-553.
13. *Physical Metallurgy*, Eds R.W. Cahn, P. Haasen  
North-Holland Physics Publication, 1983.
14. **M. McLean, A. Strang**  
*Metals Technology*, 1984, 11(10), 454.
15. **E.B. Chabina**  
PhD Thesis Tech. Sci, VIAM, Moscow, 2005, 194 pp.
16. **V.N. Artyushov, A.A. Kudrin, M.S. Kirpichnikov, L.L. Ponomareva**  
*Metallurgist*, 2011, 55, 591.
17. **E.V. Kozlov, E.L. Nikonenko, N.A. Popova, N.A. Koneva**  
*Tambov University Review*, 2013, 18, 1527.
18. **B.S. Lomberg, M.M. Bakradze, E.B. Chabina, E.V. Filonova**  
*Metallurgist*, 2013, 57, 855.
19. **E.B. Chabina, E.V. Filonova, B.S. Lomberg, M.M. Bakradze**  
*Vse Materialy. Entsiklopedicheskij Spravochnik [All the Materials. Encyclopaedic Reference Book]*, 2012, No. 6, 22 (in Russian).
20. **E.B. Chabina, E.V. Filonova, B.S. Lomberg, D.V. Zaitsev**  
*Russian Metallurgy [Metally]*, 2014, 2014, 904.
21. **E.M. Savitsky, V.F. Terekhova, I.V. Burov, I.A. Markova, O.P. Naumkin**  
*Alloys of rare earth metals*, Moscow, Publishing House of Academy of Sciences of the USSR, 1962, 267 pp. (in Russian).
22. **E.B. Chabina, A.A. Alekseev, E.V. Filonova, E.A. Lukina**  
*Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2013, No. 5 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/37.pdf>) (in Russian).
23. **A.I. Samoilov, R.M. Nazarkin, N.S. Moiseyeva**  
*Zavodskaya Laboratoriya: diagnostika materialov [Industrial laboratory. Materials diagnostics]*, 2013, 79, 33 (in Russian).
24. **R.E. Shalin, I.L. Svetlov, E.B. Kachanov, V.N. Toloraiya, O.S. Gavrilin**  
*Monocrystals of nickel hot strength alloys*, Moscow, Mashinostrieniye, 1997, 336 pp.

## Исследование диссипативных процессов методами статической и динамической механической релаксации в полидисперсной керамике на основе муллита, упрочненного диоксидом циркония

Д.В. Гращенков, В.А. Ломовской, О.В. Басаргин, Ю.А. Балинова,  
В.Г. Бабашов, В.Г. Максимов, С.Г. Кольшев

Рассмотрена проблема ползучести оксид-оксидного композиционного материала системы «муллит-частично стабилизированный диоксид циркония» (ОКМ). Исследовано поведение материала под нагрузкой при постоянной величине напряжения и деформации изгиба в интервале температур 1200–1300 °С. Установлено, что при повышении температуры в исследуемом диапазоне величина запасенной энергии в материале уменьшается, возрастает пластичность и диссипативность композиционного материала. Приведены результаты исследования диссипативных процессов в ОКМ методами динамической механической релаксации в широком температурно-частотном диапазоне внешних деформирующих воздействий. Показано, что в ОКМ существуют пять локальных структурно-кинетических подсистем и одна глобальная несущая подсистема, которые вносят вклад в процессы пластической высокотемпературной деформации. Тип структурно-кинетического элемента каждой подсистемы и механизм локальных диссипативных процессов требует дальнейших исследований.

**Ключевые слова:** композиционный материал, двуокись циркония, муллит, ползучесть, деформация, напряжение, релаксация, рассеивающий процесс, система

✱

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12110-офи\_м)*

Развитие авиационной и космической техники нового поколения требует создания новых относительно низкоплотных высокотемпературных конструкционных и функциональных керамических материалов, способных надежно работать при высоких температурах в окислительной среде [1–5]. Наибольший инте-

рес у разработчиков вызывает керамика на основе стабилизированного  $ZrO_2$  [5, 6]. Однако при высокой стойкости к окислению, фазовой стабильности при высоких температурах и хорошей прочности [7] данный тип материалов имеет существенный недостаток – высокотемпературная ползучесть материалов под нагрузкой и переход при рабочих температурах в сверхпластичное состояние [6, 8]. Интересным решением является сочетание  $ZrO_2$  с муллитом, который



**ГРАЩЕНКОВ**  
Денис Вячеславович  
кандидат технических наук,  
заместитель Генерального  
директора ФГУП «ВИАМ»



**ЛОМОВСКОЙ**  
Виктор Андреевич  
профессор, доктор физико-  
математических наук,  
заведующий лабораторией  
ИФХЭ РАН



**БАСАРГИН**  
Олег Витальевич  
ведущий инженер  
ФГУП «ВИАМ»



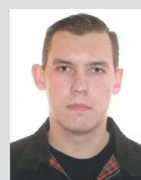
**БАЛИНОВА**  
Юлия Александровна  
кандидат технических наук,  
ведущий инженер ФГУП «ВИАМ»



**БАБАШОВ**  
Владимир Георгиевич  
начальник сектора  
ФГУП «ВИАМ»



**МАКСИМОВ**  
Вячеслав Геннадьевич  
ведущий инженер  
ФГУП «ВИАМ»



**КОЛЫШЕВ**  
Сергей Геннадьевич  
инженер 2-й категории  
ФГУП «ВИАМ»

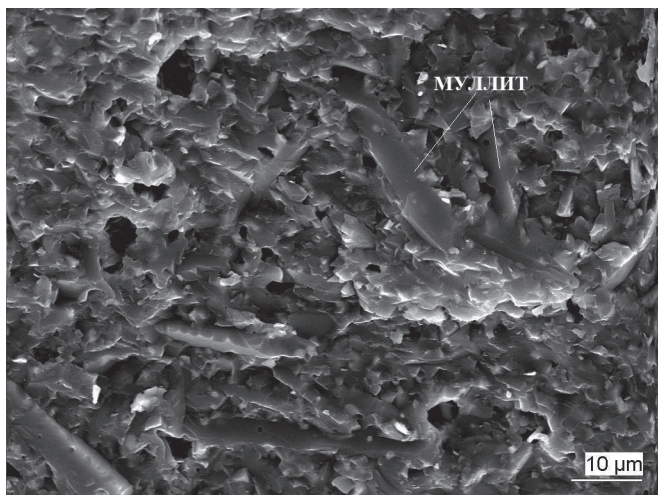


Рис. 1. Изображение структуры керамического композиционного материала «муллит-ЧСДЦ» (сканирующий электронный микроскоп, увеличение в 2000 раз).

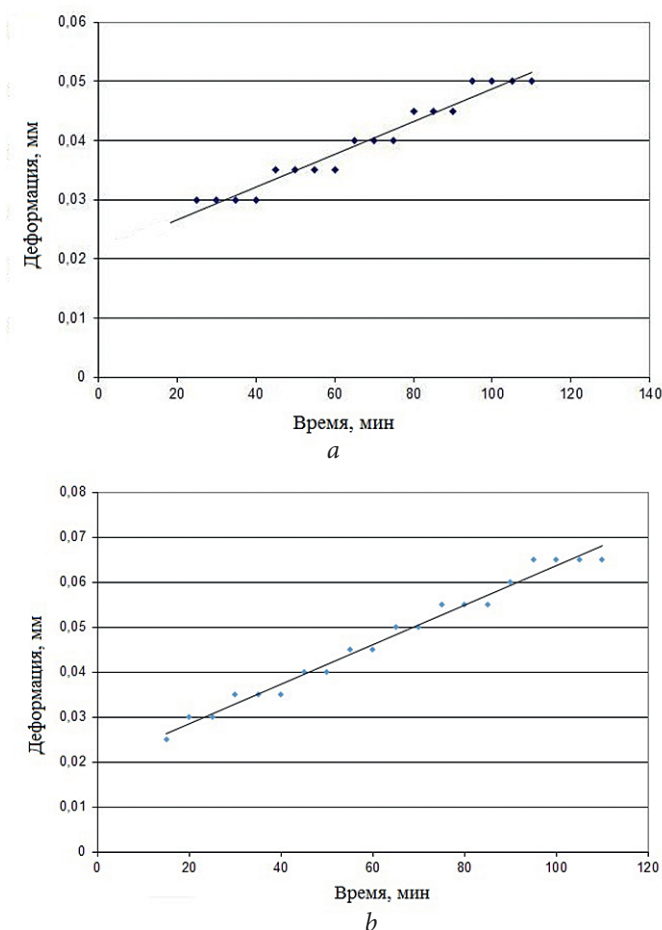


Рис. 2. Зависимость деформации материала от времени пребывания под нагрузкой: при 1200 (а) и 1250 °С (b).

практически лишен ползучести и сохраняет свои свойства до температур, близких к температуре солидуса [4, 5]. Зерна муллита обладают высоким аспектным отношением, что повышает трещиностойкость композитов [4, 9], а частично стабилизированный

оксид циркония обладает свойством трансформационного упрочнения. Поэтому такие материалы находят применение для создания высокопрочной износостойкой керамики, работающей при умеренных температурах.

Для исследования развития деформации и процессов релаксации в композиции на основе муллита и оксида циркония, а также изучения вклада каждой составляющей композита в эти процессы были изготовлены образцы плотных материалов на основе частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) и композита 90 масс.% муллит – 10 масс.% ЧСДЦ, структура которого представлена на рис. 1.

Материалы были получены свободным спеканием на основе порошка синтезированного по золь-гель-технологии, типичные способы синтеза которых приведены, например, в работах [7]. Испытания проводили при постоянном напряжении (90 МПа) и постоянной величине деформации материала при 1200–1300 °С. Величина деформации была выбрана таким образом, чтобы обеспечить нахождение образца в зоне развития ползучести на протяжении всего испытания [10].

Зависимость деформации от времени линейно возрастает в пределах точности полученных результатов (рис. 2). При этом с увеличением температуры возрастает величина деформации материала, т.е. его ползучесть.

Функция скорости релаксации носит нелинейный характер, типичный для вязкоупругих твердых тел (рис. 3). При 1200 °С зависимость, с точностью до ошибки опыта, может быть смоделирована логарифмическим законом, то при увеличении температуры до 1300 °С она приобретает степенной характер. Это может указывать на то, что при повышении температуры начинают одновременно работать несколько различных механизмов ползучести, в том числе и имеющие выраженную зависимость скорости



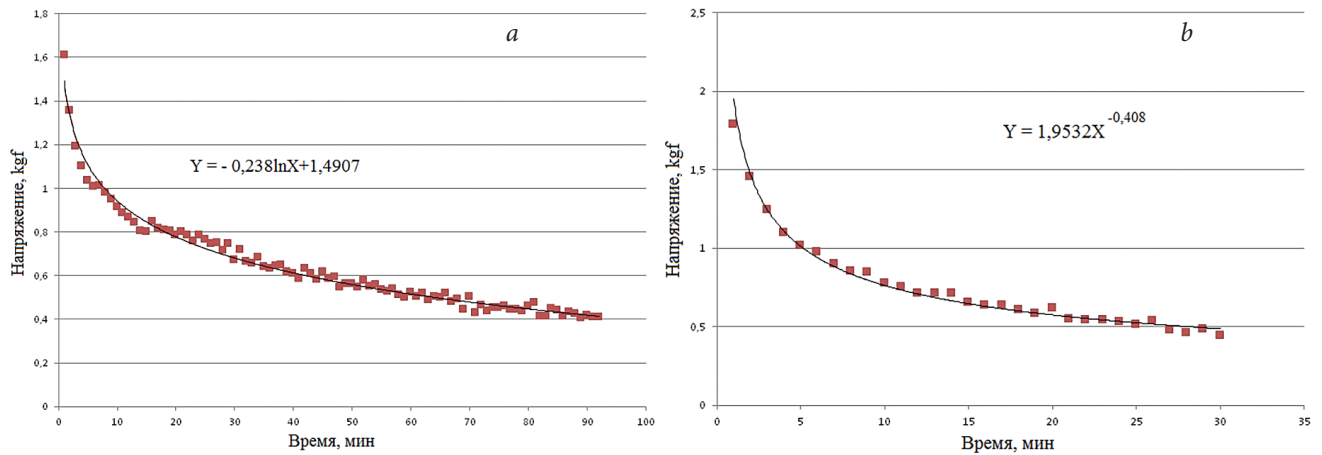


Рис. 3. Зависимость усилия изгиба образца от времени при постоянной деформации: при 1200 (а) и 300 °С (b).

деформации от напряжения. Поскольку наличие армирующих материалов пластин муллита заведомо уменьшает скорость деформации при высоких нагрузках [2], вклад «нелинейных» механизмов деформации, перекрывающих это влияние, должен быть весьма существенным. При температуре 1200 °С значение остаточного напряжения в образце через 30 мин испытания выше (рис. 3а), чем при 1300 °С (рис. 3б). Это свидетельствует о том, что при повышении температуры величина запасенной материалом энергии уменьшается, возрастает его пластичность и диссипативность, проявляющиеся в ползучести.

Исследование диссипативных процессов в композиционных материалах оксида циркония с незначительными массовыми примесями и композиционного материала «муллит-ЧСДЦ» проводили в двух режимах: методом свободных затухающих крутильных колебаний (частота  $\nu \sim 15\text{--}20$  Гц) и методом вынужденных отнулевых изгибных колебаний при постоянной частоте внешних воздействий ( $\nu \sim 1$  Гц). В результате данных исследований получены температурные спектры внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  и  $G = \nu^2$  – для свободных колебаний и спектра внутреннего трения  $tg\delta = f(T)$ , температурные зависимости модуля упругости  $E' = f(T)$  и модуля потерь  $E'' = f(T)$  – для вы-

нужденных изгибных колебаний. Данные результаты представлены на рис. 4 и 5. Связь между количественными значениями интенсивности внутреннего трения, получаемых в различных режимах внешнего деформирующего воздействия, осуществляется по соотношению:

$$tg\delta = \frac{\lambda}{\pi} = \frac{E''}{E'} \quad (1)$$

где  $\delta$  – угол сдвига фазы между напряжением, возникающим в исследуемой системе, и деформацией  $\epsilon$  этой системы (режим вынужденных колебаний);  $\lambda$  – логарифмический декремент свободно затухающего колебательного процесса, который пропорционален диссипации работы в виде тепла в цикле колебаний за счет внутреннего трения.

Анализ полученных спектров внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  позволил установить, что в системе  $ZrO_2$

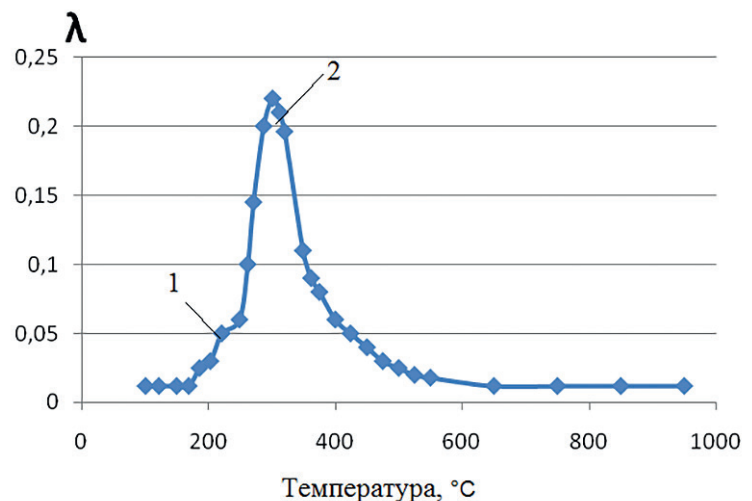


Рис. 4. Спектр внутреннего трения для композиционного материала состава «муллит-ЧСДЦ» в интервале температур 100–1000 °С; цифрами 1 и 2 обозначены максимумы.



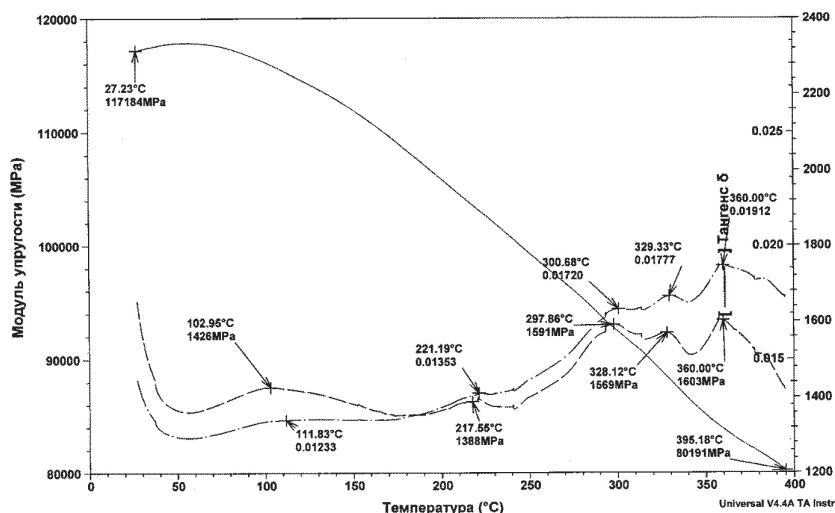


Рис. 5. Спектр внутреннего трения для материала на ЧСДЦ и композиционного материала состава «муллит-ЧСДЦ».

наблюдается два локальных диссипативных процесса, наблюдающихся при различных температурах (рис. 4). Данные процессы налагаются на фон диссипативных потерь, интенсивность которого монотонно возрастает при повышении температуры (рис. 5).

Таким образом, в системе  $ZrO_2$  имеют место две локальные структурно-кинетические подсистемы (проявляющихся в виде пиков потерь на спектре) и одна глобальная несущая структурно-кинетическая

подсистема (проявляющаяся в виде фона диссипативных потерь).

В керамическом материале «муллит-ЧСДЦ» на спектре  $tg \delta = f(T)$  наблюдается пять локальных диссипативных процесса, возникающих при различных температурах от 20 °С до 400 °С, также накладывающихся на фон (рис. 5). Таким образом, в системе  $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  существуют пять локальных структурно-кинетических подсистем (проявляющихся в виде пиков потерь на спектре) и одна глобальная несущая структурно-кинетическая подсистема (проявляющаяся в виде фона диссипативных потерь).

Тип структурно-кинетического элемента каждой подсистемы и механизм локальных диссипативных процессов требует дальнейших исследований. Однако на основании теоретического анализа полученных данных (табл. 1 и 2) и расчетов ряда физико-механических характеристик, можно сделать следующие предварительные выводы.

Во-первых, в материале прослеживается спектр механических потерь,

Таблица 1. Физико-механические и физико-химические характеристики диссипативных процессов в системе  $ZrO_2$

№ п/п	T, °C (в макс. интенсивн. потерь)	$\lambda_{max}$	$\nu$ , Гц	Предэксп. коэф. $\tau_0$	Механизм потерь
1	362	0.022	16	$\sim 10^{-5}-10^{-7}$	–
2	675	0.026	15	$\sim 10^{-8}$	–
Фон	–	–	–	–	Гистерезисный

Таблица 2. Физико-механические и физико-химические характеристики диссипативных процессов в системе  $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

№ п/п	T, °C (в макс. интенсивн. потерь)	$\lambda_{max}$	$\nu$ , Гц	Механизм потерь
1	103	0.014	1	–
2	221	0.013	1	–
3	301	0.017	1	–
4	329	0.018	1	–
5	360	0.019	1	–
Фон	–	–	–	Гистерезисный

характерный для оксида циркония. Это может быть интерпретировано как участие в формировании свойств материала фазы ЧСДЦ с характерными для нее индуцированными фазовыми переходами (в количестве существенно большем, чем зафиксировано методом РФА). Во-вторых, имеются полосы затухания, характерные именно для композиционной керамики, по крайней мере некоторые из которых могут быть

интерпретированы как потери на границах зерен. В пользу последней трактовки говорят также большие абсолютные значения показателей внутреннего трения, существенно превосходящие типичные как для стабильных кристаллов, так и для оксидных стекол. Таким образом, на свойства исследованного керамического материала влияют как содержащийся в его составе ЧСДЦ, так и низкая механическая прочность межзеренных границ, вызванная низким межфазным взаимодействием в данной системе в сочетании со своеобразным характером распределения фаз (тонкие слои  $ZrO_2$  по границам зерен муллита).

## Литература ●

1. **Е.Н. Каблов**  
*Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 5, 7.
2. **Е.Н. Каблов, Д.В. Гращенков, Н.В. Исаева, С.С. Солнцева, В.Г. Севастьянов**  
*Стекло и керамика*, 2012, № 4, 7.
3. **Е.Н. Каблов, Д.В. Гращенков, Н.В. Исаева, С.С. Солнцева, В.Г. Севастьянов**  
*Рос. хим. журн.*, 2010, LIV, № 1, 20.
4. **Н.М. Варрик, Ю.А. Ивахненко, В.Г. Максимов**  
*Труды ВИАМ*, 2014, № 8, ст. 03 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/694.pdf>).
5. **А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов**  
*Керамика для машиностроения*. – М.: Научтехлитиздат, 2003, 384 с.
6. **О.А. Graeve**  
*Ceramic and Glass Materials*, 2008, 169.
7. **В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов**  
*Журн. неорганической химии*, 2012, 57(3), 355.
8. **В.Г. Максимов, О.В. Басаргин, Т.М. Щеглова, В.Ю. Никитина**  
*Труды ВИАМ*, 2013, № 6, ст. 04 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/41.pdf>).
9. **D. Hülsenberg**  
*Silikat-keramiken für technische anwendungen*, 2014, pp. 69–89.
10. **О.В. Басаргин, Т.М. Щеглова, С.Г. Кольшиев, В.Ю. Никитина, В.Г. Максимов, В.Г. Бабашов**  
*Стекло и керамика*, 2013, № 2, 6.





# Влияние структуры эпоксинанокompозита с углеродными нанотрубками на процессы сорбции-десорбции влаги\*

С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков, П.С. Мараховский, Ю.И. Меркулова, А.К. Шведкова

Исследовано влияние влагопоглощения на термо- и физико-механические свойства эпоксинанокompозитов с углеродными нанотрубками. Установлено, что при практически равной сорбционной способности модифицированных и исходных образцов влияние влаги на изменение термо- и физико-механических свойств эпоксинанокompозита сказывается в меньшей степени.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, старение материалов, эпоксинанокompозит, термомеханические свойства.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-00922а и № 13-03-12039-офи\_м)

## Введение

В последние годы полимерные композиционные материалы (ПКМ) применяются в качестве основных конструкционных и функциональных материалов для авиационных, космических и машиностроительных изделий XXI века и используются вместо традиционных металлических сплавов [1]. В частности, применение в авиастроении ПКМ обеспечивает существенное снижение массы конструкции планера, живучести конструкции, снижение затрат на производство и эксплуатацию самолетов [2–4].

Обеспечение безопасности эксплуатации полимерных композиционных материалов предъявляет жесткие требования к надежности материалов, используемых в конструкциях. В настоящее время установлено, что наиболее существенное влияние на техническое состояние изделий оказывает не механический износ деталей, а процессы коррозии и старения конструкционных материалов под совместным воздействием атмосферных факторов окружающей среды.

Отсутствие надежной информации по эксплуатационным характеристикам ПКМ вынуждает при проведении проектных работ применять высокие значения коэффициентов запаса прочности, что снижает весовую эффективность применения ПКМ [5].

Показано, что в ПКМ в результате комплексного воздействия атмосферных факторов происходят деструктивные процессы, которые локализуются в неупорядоченных областях полимерной матрицы, на границе раздела матрица/наполнитель, вызывая увеличение структурной неоднородности [5, 6]. На начальных этапах старения деструкции подвержены наиболее напряженные полимерные цепи, ограничивающие молекулярную подвижность. Это может



**КОНДРАШОВ**  
Станислав Владимирович  
кандидат физико-математических наук, заместитель начальника лаборатории ФГУП «ВИАМ»



**ЮРКОВ**  
Глеб Юрьевич  
доктор технических наук, главный научный сотрудник ФГУП «ВИАМ»



**МЕРКУЛОВА**  
Юлия Исламовна  
инженер 2 категории ФГУП «ВИАМ»



**ШВЕДКОВА**  
Алевтина Кузьминична  
ведущий инженер ФГУП «ВИАМ»



**МАРАХОВСКИЙ**  
Петр Сергеевич  
инженер 1 категории ФГУП «ВИАМ»

создавать благоприятные условия для релаксации внутренних напряжений, которые вызывают не снижение прочностных характеристик исследуемых материалов, а их рост. Уровень изменения прочностных показателей определяется химическим составом связующего и используемых наполнителей, замасливателей, технологическими режимами изготовления и т.д. На более поздних этапах старения деструктивные процессы становятся преобладающими, что приводит к снижению деформационно-прочностных показателей. Изменение прочностных характеристик композитов проявляется на всех этапах старения даже в том случае, если влияние влаги является обратимым. Особенно сильное снижение прочностных характеристик (для отдельных материалов свыше 50% от величины исходных значений) наблюдается при рабочих температурах, что связано с существенным снижением температуры стеклования полимерной матрицы [7–9].

В работе [10] рассмотрены закономерности изменения прочностных свойств более 30 видов ПКМ на основе различных наполнителей (угле-, органо- и стеклопластики) и связующих эпоксидного типа с температурой эксплуатации 80 °С и 150 °С. Анализ результатов проведенных исследований показал, что изменение их свойств при старении зависит прежде всего от химического состава связующих, стабильности переходного слоя на границе полимер/наполнитель и степени подверженности старению армирующих наполнителей. Поглощенная материалами вода вызывает ослабление межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице (эффект пластификации), способствуя увеличению молекулярной подвижности, что приводит к снижению прочностных характеристик материала. Одновременно область стеклования смещается в зону более низких температур. Снижение деформационно-прочностных характеристик ПКМ, особенно при макси-

мальных температурах эксплуатации, обусловлено преимущественно ослаблением межмолекулярного взаимодействия в матрице и на границе раздела матрица/наполнитель. За счет диффузии атмосферной влаги, сорбируемой из окружающей среды, вследствие пластифицирующего эффекта полимерной матрицы, нарушения адгезии на границе матрица/наполнитель происходит снижение деформационно-прочностных характеристик до 30% и более, температуры стеклования связующих – на 25 К и более.

В общем случае сорбция влаги ПКМ характеризуется скоростью процесса и величиной равновесного (предельного) влагосодержания. Процесс поглощения влаги материалами на полимерной основе зависит от температуры и влажности окружающей среды. При этом температура в основном определяет скорость процесса сорбции влаги в объем вещества, а относительная влажность – величину предельного влагопоглощения.

В реальных климатических условиях эксплуатации скорость сорбции влаги в материал невелика и теоретическое равновесное влагопоглощение практически не достигается за весь срок службы изделий. Однако для оценки расчетных значений прочностных свойств конструкционных ПКМ, установления характера их деформирования и определения влияния на них климатических факторов [11] необходимо знать предельные значения снижения характеристик прочности в предполагаемых климатических условиях эксплуатации. На этапах разработки материалов это достигается путем проведения форсированных лабораторных тепло-влажностных испытаний при повышенной температуре и относительной влажности [12].

В работе [13] были использованы термоаналитические методы при исследовании влияния повышенной температуры и влажности среды на структуру и свойства ПКМ. К критериям, по которым оценивалась климатическая стойкость ПКМ, относились изменения температуры и области стеклования полимерной матрицы, их влияние на прочностные свойства ПКМ. Было выявлено воздействие сорбированной влаги на изменение температуры и интервала области стеклования исследуемых материалов. Проведенные исследования, помимо получения новых результатов, легли в основу разработки методологической концепции работ, направленных на повышение климатической стойкости материалов на полимерной основе.

Значительное количество работ посвящено исследованию возможности увеличения прочности, теплостойкости, коэффициента трещиностойкости ПКМ за счет введения углеродных наноразмерных наполнителей. Модификация эпоксидных олигомеров функционализированными углеродными нанотрубками (фУНТ) зачастую способствует изменению тополо-

гии пространственной сетки полимерной матрицы. Углеродные нанотрубки обладают высокой удельной поверхностью на уровне 300 м<sup>2</sup>/г. Таким образом, небольшие добавки фУНТ могут привести к значимому изменению свойств полимера вследствие изменения его структуры [14–16]. Исследование воздействия влаги на физико-механические свойства подобных материалов является крайне важной задачей.

Цель данной работы заключается в исследовании особенности влагопоглощения эпоксидных нанокompозитов, модифицированных углеродными нанотрубками.

### Приготовление эпоксинанокompозита с углеродными нанотрубками и гибридного полимерного композиционного материала на его основе

Для приготовления модифицированного связующего были использованы углеродные нанотрубки «Таунит М», ковалентно функционализированные амидными группами (УНТ-CONH<sub>2</sub>) [17]. Для изготовления концентрата УНТ-CONH<sub>2</sub>/ ЭД-22 использовали способ смешения с помощью трехвалковой мельницы ЕХАКТ 80Е. Концентрация функционализированных нанотрубок в концентрате составляла 1.5 масс. %.

Связующее для получения гибридного ПКМ получали путем смешения концентрата с эпоксидаминофенольной смолой УП-610. На конечной стадии в связующее добавляли отвердитель (смесь ароматических аминов, полученных конденсацией анилина или ортохлоранилина с формальдегидом и бензальдегидом), взятых в эквимолярных соотношениях. Конечная концентрация УНТ-CONH<sub>2</sub> в модифицированном связующем составляло 0.55 масс. %.

В качестве образца сравнения было выбрано связующее аналогичного состава, которое не содержало

функционализированных нанотрубок.

Для исследования характеристик связующих, их разливали в формы и после вакуумирования отверждали по режиму: 100 °С – 120 мин, 150 °С – 240 мин.

### Методики проведения испытаний

Моделирование воздействия факторов теплого влажного климата на образцы нанокompозитов и ПКМ проводили в автоматической климатической камере «Climatsexcal» EX-5411-НА при температуре 60 °С и относительной влажности φ = 85%. Сорбцию влаги образцами определяли путем периодического взвешивания на весах GR-300.

Для определения предела прочности при трехточечном изгибе использовали испытательную машину ИР 5047-50. Испытания проводили по ГОСТ 9550-81, скорость нагружения 10 мм/мин.

Для определения термомеханических характеристик отвержденных связующих (динамический модуль упругости при трехточечном изгибе, температура стеклования) использовали прибор для динамического механического анализа марки DMA 242 С фирмы «Netzch», скорость нагрева 5 К/мин, частота 1 Гц.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены графики сорбции влаги образцами исходного и модифицированного связующих.

Как видно из представленных графиков, модификация связующего функционализированными нанотрубками практически не влияет на сорбцию влаги связующими и пластиками на их основе. Привес массы связующих через 20 суток экспонирования составляет 2.3 масс. %.

На рис. 2 представлены температурные зависимости динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь при трехточечном изгибе для образцов исходного

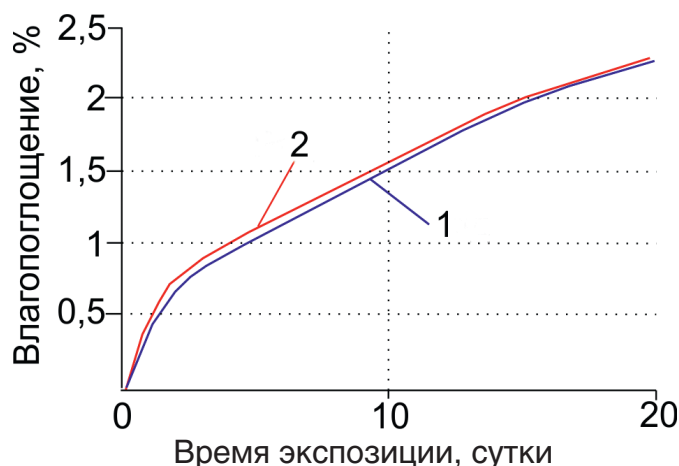


Рис. 1. Кривые сорбции влаги исходным (1) и модифицированным (2) связующими.



и модифицированного УНТ CONH<sub>2</sub> связующих до и после воздействия тепла и влаги. Испытания образцов проводили непосредственно после насыщения их влагой.

Как видно из представленных результатов, воздействие факторов тепла и влаги приводит к уменьшению температуры стеклования как для исходных, так и для модифицированных образцов. Это свидетельствует о том, что влага оказывает пластифицирующее действие. Однако если для исходных образцов температура стеклования ( $T_g$ ) уменьшается с 159 до 125 °С (т.е. на 34 °С), то для образцов эпоксинаноконкомпозита  $T_g$  уменьшается в меньшей степени – с 156 до 131 °С (на 25 °С).

После влагонасыщения, на кривой тангенса угла механических потерь для исходного связующего, помимо основного максимума при температуре 163 °С, появляется еще один – при 137 °С, что естественно связать с процессом десорбции влаги в процессе проведения испытаний.

На кривой тангенса угла механических потерь для модифицированного связующего после влагонасыщения, помимо основного (166 °С) и низкотемпературного максимумов (140 °С), имеется еще один при 155 °С, что, вероятно, связано с различием в протекании процесса десорбции влаги в исходном и модифицированном образцах.

В таблице 1 приведены данные об изменении физико-механических характеристик отвержденных исходного и модифицированного связующих после воздействия тепла и влаги.

Как видно из приведенных данных, модификация связующего амидиро-

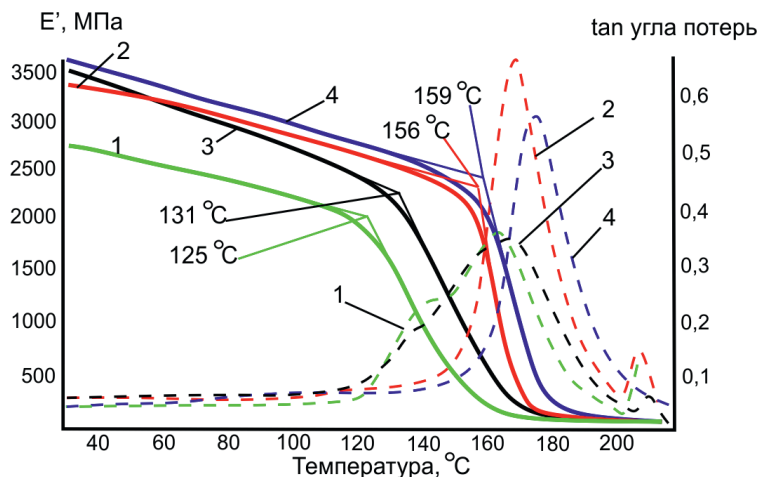


Рис. 2. Термомеханические характеристик исходного и модифицированного связующих до (кривые 4, 2 соответственно) и после воздействия факторов тепла и влаги (кривые 1, 3 соответственно).

ванными нанотрубками при исследованной концентрации УНТ CONH<sub>2</sub> (0.55 масс.%) приводит к некоторому уменьшению предела прочности, что вероятно, связано с процессами агрегации нанотрубок.

После насыщения влагой величина модуля упругости и предел прочности для исходного связующего уменьшаются на 13% и 26.8% соответственно. В отличие от исходного, в модифицированном связующем эти величины в пределах точности измерений остаются постоянными.

### Заключение

Таким образом, несмотря на то что образцы исходного и модифицированного связующих сорбируют одинаковое количество влаги, ее влияние на изменение физико-механических свойств эпоксинаноконкомпозита сказывается в меньшей степени. Возможной причиной этого эффекта является изменение структуры эпоксидной матрицы при отверждении в присутствии функционализированных нанотрубок [18].

Авторы выражают благодарность О.В. Старцеву за полезные обсуждения и ценные замечания.

Таблица 1. Изменение физико-механических характеристик исходного и модифицированного связующих после влагонасыщения

Образец	До влагонасыщения			После влагонасыщения		
	Предел прочности $\sigma$ , МПа	Модуль упругости $E$ , МПа	Стрела прогиба $h$ , мм	Предел прочности $\sigma$ , МПа	Модуль упругости $E$ , МПа	Стрела прогиба $h$ , мм
Исходный	134±31	2770±460	7.4±1.6	98±17.5	2400±360	5.3±1.4
Модифицированный	118±20	2520±380	7.1±1.8	113.4±19	2535±320	6.8±0.8





## References

1. **E.N. Kablov**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2012, No. 5, 7 (in Russian).
2. **I.N. Gulyaev, A.G. Gulyaeva, A.E. Raskutin, M.Yu. Fedotov, K.V. Sorokin**  
*Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2013, No. 4, (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/30.pdf>) (in Russian).
3. **G.M. Gulyaev, E.N. Kablov, V.M. Alexashin**  
*Rossiiskii khimicheskii zhurnal [Russian chemical journal]*, 2010, LIV, No. 1, 5 (in Russian).
4. **L.A. Dementieva, A.A. Serejenkov, N.F. Lukina, K.E. Kutsevich**  
*Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2013, No. 8 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/697.pdf>) (in Russian).
5. **V.N. Kirilov, N.S. Kavun, V.P. Rakitina, I.S. Deev, T.E. Topunova, V.A. Efimov, P.Yu. Mazaev**  
*Plasticheskie massy [Plastics]*, 2008, No. 9, 14 (in Russian).
6. **V.A. Efimov, A.K. Shvedkova, T.G. Koren'kova, V.N. Kirilov**  
*Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2013, No. 1 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/5.pdf>) (in Russian).
7. **Yu.M. Vanitrov, V.N. Kirilov, V.V. Krivonos**  
In VI Scientific conference on hydroaviation "Gidroaviasalon 2006" (Gelendzhik, 6–10 september, 2006), Moscow, 2006, pp. 103–108 (in Russian).
8. **V.N. Kirilov, V.A. Efimov, A.K. Shvedkova, E.V. Nikolaev**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2011, No. 4, 41 (in Russian).
9. **V.N. Kirilov, O.V. Startsev, V.A. Efimov**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2012, No. 5, 412 (in Russian).
10. **E.N. Kablov, I.S. Deev, V.A. Efimov, N.S. Kavun, L.P. Kobets, E.F. Nikishin**  
In VII Scientific conference on hydroaviation «Gidroaviasalon 2008» (Gelendzhik, 5–6 september, 2008), Moscow, 2008, pp. 279–286 (in Russian).
11. **A.S. Frolov, S.V. Panin**  
*Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2014, No. 7 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/687.pdf>) (in Russian).
12. **V.N. Kirilov, V.A. Efimov, A.K. Shvedkova**  
*Plasticheskie massy [Plastics]*, 2012, No. 2, 3 (in Russian).
13. **V.N. Kirilov, P.S. Marakhovskii, A.V. Zuev, A.K. Shvedkova**  
*Materialovedenie [Materials Science]*, 2013, No. 8, 8 (in Russian).
14. **N.V. Glebova, A.A. Nechitailov**  
*Pis'ma v zhurnal tehniceskoi fiziki [Technical Physics Letters]*, 2010, 36, 878. doi: 10.1134/S1063785010100020.
15. **E.N. Kablov, S.V. Kondrashov, G.Y. Yurkov**  
*Nanotekhnologii Rossii [Nanotechnologies in Russia]*, 2013, 8, No 3–4, 163. doi: 10.1134/S1995078013020080
16. **R.V. Akatenkov, S.V. Kondrashov, A.S. Fokin, P.S. Marakhovskii**  
*Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies]*, 2011, No. 2, 31 (in Russian).
17. **T.P. Dyachkova, S.V. Mishchenko, A.G. Tkachev, S.Yu. Gorskiy, A.V. Melezhyk, I.V. Anosova**  
*Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2013, 56, No. 5, 82 (in Russian).
18. **V.P. Grachev, V.I. Irzhak, S.V. Kondrashov, R.V. Akatenkov, V.N. Aleksashin, I.S. Deev, E.G. Rakov, I.V. Anoshkin**  
*Vysokomolekulyarnye soedineniya [Polymer Science. Series A]*, 2014, 56, 330. doi: 10.1134/S0965545X14030079.

\*

---

The work was financially supported by RFBR (projects N 3-03-00922a and № 13-03-12039-ofi\_m)



## Химическая модификация разветвленных полиорганосилоксанов как метод молекулярного дизайна для решения задачи создания полимерной основы высокотермостойких покрытий холодного отверждения\*

*Э.К. Кондрашов, Н.С. Китаева, Ю.М. Ширякина, А.А. Новикова, Н.Е. Малова, А.А. Шимкин, С.А. Пономаренко, А.В. Апальков, И.А. Федосов*

Исследована возможность создания быстросохнущих покрытий холодного отверждения на рабочие температуры до 1000 °С путем химической модификации полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения. Изучен комплекс свойств экспериментальных полиметилфенилсилоксановых покрытий (термостойкость, физико-механические и защитные свойства, влагостойкость, стойкость к горюче-смазочным материалам). Полученные экспериментальные покрытия характеризуются физико-механическими свойствами на уровне серийных кремнийорганических покрытий (прочность при ударе 50 Дж/см, прочность при изгибе 1–3 мм, адгезия 1 балл) и высокой термостойкостью в условиях термического старения при температурах вплоть до 1050 °С. Показано, что химическая модификация полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения, обладающих максимальной термостойкостью, линейными полисилоксановыми олигомерами позволяет снизить жесткость, присущую пространственно-разветвленным полисилоксанам, и предотвратить их растрескивание и снижение защитных свойств покрытий на их основе в процессе эксплуатации при высоких температурах, не снижая при этом их термостойкости.

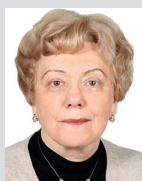
**Ключевые слова:** термостойкая эмаль, кремнийорганический блоксополимер, термоокислительная устойчивость, покрытие, холодная сушка.

\*

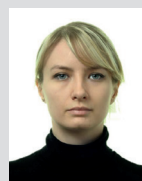
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12091-офи\_м)*



**КОНДРАШОВ**  
**Эдуард Константинович**  
доктор технических наук,  
профессор, главный научный  
сотрудник ФГУП «ВИАМ»



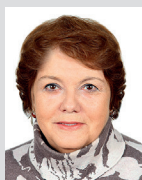
**КИТАЕВА**  
**Наталья Сергеевна**  
ведущий инженер  
ФГУП «ВИАМ»



**ШИРЯКИНА**  
**Юлия Михайловна**  
кандидат химических наук,  
и.о. начальника сектора  
ФГУП «ВИАМ»



**НОВИКОВА**  
**Александра Андреевна**  
инженер ФГУП «ВИАМ»



**МАЛОВА**  
**Нина Евгеньевна**  
начальник сектора  
ФГУП «ВИАМ»



**ШИМКИН**  
**Алексей Алексеевич**  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
ФГУП «ВИАМ»



**ПОНОМАРЕНКО**  
**Сергей Александрович**  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
ФГУП «ВИАМ»



**АПАЛЬКОВ**  
**Александр**  
**Вячеславович**  
заместитель начальника цеха  
ФГУП «ГНИИХТЭОС»



**ФЕДОСОВ**  
**Илья Александрович**  
начальник отделения  
ФГУП «ГНИИХТЭОС»

## Введение

Надежность, долговечность и декоративный вид покрытия определяются целым рядом факторов: свойствами лакокрасочного материала [1, 2], схемой построения системы защитного покрытия, условиями и режимом формирования каждого слоя. Как каждый фактор в отдельности, так и их совокупность играют важную роль в процессе получения качественного покрытия [3].

В настоящее время существенной проблемой является ремонт конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ), в частности, крупногабаритных панелей, в полевых условиях, где необходимо использование быстросохнущих лакокрасочных материалов холодного отверждения [4, 5]. Создание пассажирских гиперзвуковых летательных аппаратов также требует применения покрытий естественной сушки для внешней поверхности, нагреваемой до 1000–1100 °С. Основой термостойких матриц могут выступать кремнийорганические полимеры, содержащие элементоорганические фрагменты, линейные или сетчатые карбо- и гетероциклические ароматические системы [6–9]. Кремнийорганические лаки, в частности, на основе полиметилфенилсилоксанов, нашли широкое применение в качестве связующих для получения термостойких, защитных и декоративных эмалей. Для увеличения недостаточно высокой адгезии, присущей кремнийорганическим лакам, как правило, применяются модификаторы – органические полимеры (полиэфирные, эпоксидные и др.). При модификации улучшается ряд свойств этих полимеров и лаков на их основе (значительно повышаются адгезия и механическая прочность лаковых пленок). Однако введение органических блоков значительно снижает устойчивость модифицированных кремнийорганических полимеров к термоокислительной деструкции

и, следовательно, уменьшает рабочие температуры лаков и эмалей на их основе. Значительным недостатком существующих термостойких покрытий на основе полиметилфенилсилоксанов также является необходимость их искусственной сушки при высоких температурах, что делает невозможным их нанесение на крупногабаритные элементы конструкций. Все применяемые в отечественной промышленности термостойкие кремнийорганические покрытия требуют применения сушки при температуре 80–200 °С [10,11].

Задача создания полимерной основы лакокрасочных покрытий, обладающих полным комплексом необходимых свойств (высокая термостойкость и низкая температура отверждения), может быть решена при помощи молекулярного дизайна.

Молекулярный дизайн относится к междисциплинарной науке, в которой тесно переплетаются подходы и методы исследований физики, химии и материаловедения. В частности, к нему относится и метод химической модификации макромолекул. Исследования подтвердили, что модификацией полимеров на молекулярном уровне можно изменять их свойства в широких пределах, влияя таким образом на исходные характеристики связующих [12, 13]. Химическая модификация полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения, обладающих максимальной термостойкостью, линейными полисилоксановыми олигомерами должна позволить снизить жесткость, присущую пространственно-разветвленным полисилоксанам, и предотвратить их растрескивание и снижение защитных свойств покрытий на их основе в процессе эксплуатации при высоких температурах, не снижая при этом их термостойкости.

## Экспериментальная часть

**Объекты исследования.** Образцы эмалей, изготовленные во ФГУП «ВИАМ», из лаков на основе синтезированных авторами кремнийорганических блоксополимеров с использованием линейных  $\alpha$ ,  $\omega$  – дигидроксиметилфенилсилоксановых олигомеров с различными молекулярными массами и разным содержанием метилфенилсилоксановых звеньев.

**Методика получения экспериментальных образцов эмалей.** Эмали готовили по следующей процедуре. Исходные лаки разбавляли толуолом до концентрации 30 масс.%. В бисерную мельницу загружали от 40 до 45 масс.% общего количества лака и все количество пигментов и наполнителей. При достижении необходимой степени перетира (30 мкм) добавляли оставшееся количество лака (55–60 масс.%), и массу

диспергировали еще 10 мин. Время перетира 2.0–2.5 ч до достижения степени перетира 0.25–0.30 мкм.

**Подготовка подложек и формирование лакокрасочных покрытий.** Термостойкость определяли на предварительно опескоструенных образцах стали 12X18H10T размером 100 × 70 мм, стойкость к горюче-смазочным материалам – на образцах алюминиевого сплава Д-16 АТ ан.окс.хр. размером 100 × 70 мм. Прочность пленки при изгибе измеряли на пластинках из черной жести толщиной от 0.25 до 0.32 мм размером 20 × 150 мм. Остальные свойства определялись на образцах стали ВНС-2 травл. размером 100 × 70 мм.

Эмали тщательно перемешивали, разбавляли растворителем Р-40 до необходимой вязкости, вводили необходимое количество отвердителя, перемешивали, фильтровали и наносили на подготовленные образцы металла с помощью краскораспылителя. Сушка первого слоя – 2 ч при комнатной температуре, второго – 48 ч.

Толщина двухслойных покрытий составила 43–58 мкм. Все испытания проводили для двухслойных покрытий, кроме прочности на изгиб, которую определяли для однослойного покрытия.

**Методики исследований и оборудование.** Определение молекулярно-массового распределения (ММР) и коэффициента полидисперсности линейных диорганосилоксанов и кремнийорганических блоксополимеров проводили по методике, описанной в [14], на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20, снабженном рефрактометрическим и спектрофотометрическим детекторами. В качестве колонок была использована система последовательно соединенных предколонки Styragel и разделяющих колонок Styragel HR4 и Styragel HR1. Калибровку системы колонок проводили по полистирольным стандартам с известными молекулярной массой. В качестве подвижной фазы использовали диоксан, скорость подвижной фазы составляла 0.35 мл/мин, температуру колонок поддерживали равной 60 °С.

Термический анализ (ТГА и ДСК) проводили на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Германия) в алюминиевых запрессованных тиглях с отверстием в центре крышки в динамической атмосфере синтетического воздуха (чистота 99.999%, скорость продувки 50 мл/мин) с использованием в качестве защитного газа азота (чистота 99.999%, скорость продувки 20 мл/мин). Измерения проводили при нагревании от 35 до 1100 °С со скоростью 10 °С/мин, как описано в работах [15, 16].

Время гелеобразования кремнийорганических блоксополимеров при температуре 200 °С определяли на полимеризационной плитке.

Массовую долю нелетучих веществ в эмалях определяли по методике, приведенной в работе [17], при температуре (120.0 ± 2.0) °С.

Степень перетира определяли прибором «Клин» (гриндометром) [18].

Физико-механические свойства покрытий определяли, как описано в работах [19–21].

Термостойкость определяли по методике, приведенной в работе [22], в муфельной печи СНОЛ 7.2/1100 по двум режимам последовательно:

- 1) 700 °С в течение 5 ч; эти же образцы поставлены на 1050 °С;
- 2) 1050 °С в течение 5 мин (реальное время воздействия температуры 30 мин).

Образцы помещали в муфельную печь при 500 °С. Нагрев образцов до 700 °С осуществляли в течение 1 ч, до 1050 °С – в течение 2 ч. После испытаний образцы были вынуты из печи при 600 °С (при постановке на 700 °С – через 10 мин, на 1050 °С – через 1 ч).

Защитные свойства покрытий определяли методом, описанном в работе [23], сущность которого заключается в ускорении коррозионного процесса при полном погружении образцов при температуре 18–25 °С в 3%-ный раствор хлористого натрия [24].

Влагостойкость определяли в эксикаторе при 18–25 °С. Оценку результатов испытаний проводили по изменению внешнего вида покрытий.

Топливо- и маслостойкость определяли: в топливе ТС-1, в гидравлической жидкости 7-50С-3, в масле синтетическом ИПМ-10, в масле авиационном Б-3В в течение 3, 5 и 24 ч [25]. После проведения испытаний образцы с покрытием выдерживали на воздухе в течение 10–20 мин и определяли твердость к царапанию (нагрузка, г, ISO 1518) по твердомеру Клемана автоматическому (модель 705) [26].

## Результаты и их обсуждение

Анализ тенденций развития науки и технологий за рубежом показывает, что в мире активно развиваются и продолжают свое развитие в будущем следующие группы материалов: интеллектуальные материалы, метаматериалы, долговечная керамика, слоистые материалы, полимерные и полиматричные композиты и др. [27–29]

К полиматричным композитам можно отнести композиты на основе полимеров, имеющих структуру взаимопроникающих сеток. Взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) представляют собой комбинацию двух или более сетчатых полимеров, где молекулы по крайней мере одного из них хотя бы частично переплетаются с молекулами другого в объеме полимера, но друг с другом ковалентно не связаны. Эти сетки не могут быть разделены без разрыва химических связей [30, 31].

Технология синтеза пленкообразующего блоксополимера основана на таком методе молекулярного дизайна, как химическая модификация пространственно-разветвленных полисилоксанов линейными блоками с возможным образованием системы взаимопроникающих полимерных сеток.

В настоящей работе с использованием синтезированных ранее линейных  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигидроксиметилфенилсилоксановых олигомеров с различными молекулярными массами и разным содержанием метилфенилсилоксановых звеньев (50 и 100% для СКТС-ФН-50 и МФ-100 соответственно) нами был получен ряд образцов кремнийорганических пленкообразующих блоксополимеров. [32] Некоторые характеристики пленкообразующих полимеров и использованных в их синтезах линейных модификаторов приведены в таблице 1.

Как следует из полученных результатов, синтезированные блоксополимеры (БСПЛ) характеризуются разными молекулярными массами и временем гелеобразования  $\tau_{\text{гел}}$  при 200 °С. Отсутствие линейного модификатора в реакционной смеси при соконденсации мономеров (образец БСПЛ-1) приводит к ускорению процессов структурообразования при высоких температурах в термолабильной системе, содержащей Si-H- и Si-OH-группы. В присутствии линейных модификаторов уменьшение времени гелеобразования  $\tau_{\text{гел}}$  при 200 °С и одновременное увеличение Mw и полидисперсности БСПЛ происходит за счет увеличения времени соконденсации мономеров с линейными модификаторами.

Синтезированные пленкообразующие блоксополимеры в виде толуольных растворов (лаков) были использованы для получения экспериментальных образцов эмалей.

В рецептуре эмалей использовались дисперсные пигменты и наполнители, выбранные по результатам оценки их влияния на скорость термоокислительной деструкции пленкообразователей. Введение в состав пленкообразователей различных дисперсных пигментов и наполнителей является общеизвестным способом повышения физико-механических и защитных свойств покрытий на их основе. В ранее проведенных исследованиях Э.К. Кондрашовым была изучена термоокислительная стабильность полимерных пленкообразователей и гетерогенных си-

ловых олигомеров с различными молекулярными массами и разным содержанием метилфенилсилоксановых звеньев (50 и 100% для СКТС-ФН-50 и МФ-100 соответственно) нами был получен ряд образцов кремнийорганических пленкообразующих блоксополимеров. [32] Некоторые характеристики пленкообразующих полимеров и использованных в их синтезах линейных модификаторов приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Характеристики пленкообразующих полимеров в составе экспериментальных эмалей и использованных в их синтезе линейных модификаторов

Шифр образца эмали	Кремнийорганический блоксополимер					Линейный олигомер			
	Шифр образца	ММР			$\tau_{\text{гел}}$ , мин	Наименование	ММР		
		Mw	Mn	D			Mw	Mn	D
Э-1	БСПЛ-1	89230	2740	32.6	0.5	–	–	–	–
Э-2	БСПЛ-3	16410	2410	6.8	20	СКТС-ФН-50	47310	17480	2.71
Э-3	БСПЛ-4	19530	2690	7.3	38	МФ-100 (1)	40390	19190	2.10
Э-4	БСПЛ-5	137970	3130	44.1	2.5	МФ-100 (2)	26890	13690	1.96
Э-5	БСПЛ-6	27450	2810	9.8	14.5	МФ-100 (3)	28450	14420	1.97
Э-6	БСПЛ-7	9280	2120	4.38	> 120	МФ-100 (1)	40390	19190	2.10
Э-7	БСПЛ-8	37570	2870	13.1	9.3	МФ-100 (4)	2510	1860	1.35
Э-8	БСПЛ-9	2310	1240	1.87	16	МФ-100 (4)	2510	1860	1.35

стем «полимерный пленкообразователь–дисперсный наполнитель (пигмент)» и показано, что различные неорганические соединения, которые в основном используются в рецептурах термостойких покрытий, могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на термостойкость пленкообразователей [33]. Такая способность дисперсных пигментов и наполнителей проявлять себя в качестве как катализаторов («положительный катализ»), так и антикатализаторов («отрицательный катализ») процессов термоокислительной деструкции находит объяснение в рамках теории гетерогенного катализа, развитой С.З. Рогинским [34].

Также Э.К. Кондрашовым было показано, что термогравиметрический анализ в условиях динамического нагрева (ДТГА) может использоваться лишь для сравнительной ориентировочной оценки термостойкости различных полимерных пленкообразователей и для исследования кинетики процесса деструкции. Точная оценка их термостойкости с построением температурно-временных зависимостей в рабочем температурно-временном интервале может быть осуществлена только по данным гравиметрического анализа при изотермическом старении (ГАИС). Так, по данным ДТГА, если брать за критерий температуру 10%-ной потери массы, то лак КО-928 обладает меньшей термостойкостью, чем фторопласт Ф-42Л и сополимер К-23-Э(ЗН). Однако по результатам ГАИС разработанная на основе лака КО-928 эмаль КО-861 имеет термостойкость 500 °С в течение 100 ч, эмаль КО-5189 на основе сополимера К-23-Э(ЗН) – термостойкость 350 °С в течение 100 ч, а эмаль ФП-5190 на основе фторопласта Ф-42Л – термостойкость 300 °С в течение 100 ч, что не согласуется с данными ДТГА [33].

Экспериментальные данные по оценке влияния дисперсных сред на термоокислительную стабильность полимерных пленкообразующих были использованы при разработке рецептуры термостойкой эмали на

основе блоксополимеров, синтезированных в процессе выполнения настоящей работы.

Для экспериментальных образцов эмалей были определены степень перетира (25–30 мкм) и массовая доля нелетучих веществ (52.0–57.6%).

Для оценки комплекса эксплуатационных свойств полученных эмалей были подготовлены и окрашены образцы для проведения испытаний.

Испытания проводили для определения физико-механических свойств (прочность при ударе, прочность при изгибе, адгезия), защитных свойств, влагостойкости, термостойкости, стойкости к горюче-смазочным материалам.

Результаты определения физико-механических свойств покрытий представлены в *таблице 2*. Из полученных результатов испытаний следует, что физико-механические свойства всех полученных покрытий находятся на уровне серийных кремнийорганических покрытий.

Термостойкость полученных образцов эмалей оценивали двумя способами: методом ДТГА в интервале температур 35–1100 °С (*таблица 3*) и путем оценки внешнего вида покрытий после экспозиции при различных температурах в изотермических условиях (*таблица 4*).

Как следует из полученных результатов ДТГА, потери массы образцов эмалей гораздо ниже величин потери массы соответствующих пленкообразующих блоксополимеров, что связа-

**Таблица 2.** Физико-механические свойства покрытий

Шифр эмали	Физико-механические свойства		
	Прочность при ударе, Дж/см	Прочность при изгибе, мм	Адгезия, балл без липкой ленты/с липкой лентой
Э-1	50	3	1/1
Э-2	50	1	1/1
Э-3	50	1	1/1
Э-4	50	1	1/1
Э-5	50	1	1/1
Э-6	50	1	1/1
Э-7	30	1	1/1
Э-8	50	1	1/1



Таблица 3. Потеря массы свободных пленок блоксополимеров и эмалей

Образец пленки	Потеря массы, %			Образец эмали	Потеря массы, %		
	500 °С	700 °С	1050 °С		500 °С	700 °С	1050 °С
БСПЛ-1	9.6	47.7	49.8	Э-1	3.3	9.0	9.7
БСПЛ-3	9.3	47.3	49.0	Э-2	5.9	20.3	21.0
БСПЛ-4	9.0	47.1	50.6	Э-3	6.9	23.0	23.3
БСПЛ-5	9.7	47.2	50.2	Э-4	5.0	19.3	19.5
БСПЛ-6	9.4	45.9	51.0	Э-5	5.5	20.0	20.0
БСПЛ-7	13.9	53.5	59.1	Э-6	9.0	26.2	26.7
БСПЛ-8	9.7	48.6	51.5	Э-7	-	-	-
БСПЛ-9	9.6	43.3	46.2	Э-8	-	-	-

Таблица 4. Внешний вид покрытий после термостарения

Шифр эмали	Термостарение	
	при 700 °С в течение 5 ч	1050 °С в течение 5 мин
Э-1	Незначительное осветление, пленка покрытия отшелушилась на расстоянии 3 мм от края образца	Пленка потрескалась, отслоение на 100% поверхности
Э-2	Незначительное осветление, пленка покрытия без изменений	Отслоение пленки на 100% поверхности
Э-3	Незначительное осветление, пленка покрытия без изменений	Пленка потрескалась, отслоение на 100% поверхности
Э-4	Незначительное осветление, пленка покрытия без изменений	Пленка потрескалась, отслоение на 100% поверхности
Э-5	Незначительное осветление, пленка покрытия без изменений	Пленка потрескалась, отслоение на 10–15% поверхности
Э-6	Незначительное осветление, пленка покрытия без изменений	Отслоение пленки на 100% поверхности
Э-7	Незначительное осветление, пленка покрытия без изменений	Пленка потрескалась, отслоение на 100% поверхности
Э-8	Незначительное осветление, пленка покрытия без изменений	Пленка потрескалась, отслоение на 100% поверхности

но с высоким содержанием в эмалях наполнителей и пигментов. Можно отметить также, что основная потеря массы образцов эмалей происходит до 700 °С, далее изменение массы незначительно. Самые низкие показатели потери массы показали образцы эмалей Э-1, Э-4 и Э-5.

Как видно из таблицы 4, после термостарения при температуре 700 °С в течение 5 ч все покрытия, кроме образца Э-1 (на блоксополимере БСПЛ-1, синтезированном без линейного модификатора) выдержали испытания.

Лучшие результаты по термостойкости при температуре 1050 °С в течение 5 мин показала эмаль Э-5, по-

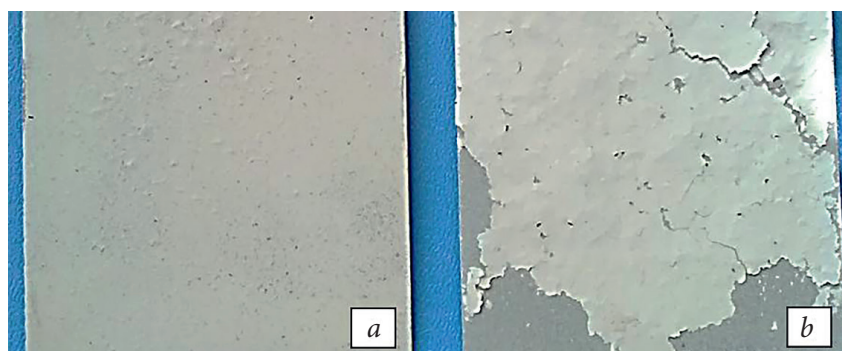


Рис. 1. Фотографии покрытий после термостарения при температуре 1050 °С в течение 5 мин: 1 – Э-5; 2 – Э-6.

крытия Э-2 и Э-6 отслоились целиком, однако сами пленки не потрескались.

На рис. 1 приведены фотографии покрытий Э-5 и Э-6 после термостарения при температуре 1050 °С в течение 5 мин.



Таблица 5. Защитные свойства покрытий в солевом растворе

Шифр эмали	Толщина покрытия, мкм	Время экспозиции, сутки			
		1	2	6	60
Э-1	45–50	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений
Э-2	40–45	Без изменений	Еле заметные редкие точки вспучивания по всей поверхности	Еле заметные редкие точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности
Э-3	40–50	Без изменений	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности
Э-4	45–50	Без изменений	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности
Э-5	40–45	Без изменений	Еле заметные редкие точки вспучивания по всей поверхности	Еле заметные редкие точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности
Э-6	75–80	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений
Э-7	40–45	Без изменений	Еле заметные редкие точки вспучивания по всей поверхности	Мелкие заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности
Э-8	70–75	Без изменений	Еле заметные редкие точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания на всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности

Таблица 6. Влагостойкость покрытий (Пк). Влажная камера (температура 18–25 °С, влажность 98 %)

Шифр эмали	Толщина Пк, мкм	Время экспозиции, сутки				
		6	7	10	13	60
Э-1	45–50	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений
Э-2	40–45	Без изменений	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности
Э-3	40–50	Без изменений	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности
Э-4	45–50	Без изменений	Точки вспучивания на 10% поверхности	Точки вспучивания на 10% поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности
Э-5	40–45	Без изменений	Редкие точки вспучивания по всей поверхности	Редкие точки вспучивания по всей поверхности	Редкие заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности
Э-6	75–80	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений

Таблица 6. Продолжение

Шифр эмали	Толщина Пк, мкм	Время экспозиции, сутки				
		6	7	10	13	60
Э-7	40–45	Без изменений	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности
Э-8	70–75	Без изменений	Точки вспучивания на 10% поверхности	Точки вспучивания на 10% поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности

Таблица 7. Стойкость покрытий к воздействию агрессивных сред

Шифр эмали	Агрессивная среда	Твердость к царапанию (нагрузка, г) при различном времени воздействия агрессивных сред			
		0 ч	3 ч	5 ч	24 ч
Э-1	Топливо ТС-1	1100	500	500	500
Э-2		1200	400	300	200
Э-3		1200	400	300	200
Э-4		1200	700	400	300
Э-5		1300	1000	600	400
Э-6		1100	100	100	<100
Э-7		1300	400	400	300
Э-8		1300	400	300	100
Э-1	Гидравлическая жидкость 7-50С-3	1100	500	400	400
Э-2		1200	900	900	900
Э-3		1200	1100	1100	1100
Э-4		1200	1200	1200	1200
Э-5		1300	1300	1300	1300
Э-6		1100	100	100	<100
Э-7		1300	1200	1200	1200
Э-8		1300	1200	1200	1200
Э-1	Масло синтетическое ИПМ-10	1100	600	500	500
Э-2		1200	800	800	800
Э-3		1200	1100	1100	1100
Э-4		1200	1200	1200	1200
Э-5		1300	1300	1300	1300
Э-6		1100	800	800	800
Э-7		1300	1200	1200	1200
Э-8		1300	1300	1300	1300
Э-1	Масло авиационное Б-3В	1100	800	700	600
Э-2		1200	1200	1200	1200
Э-3		1200	1200	1200	1200
Э-4		1200	1200	1200	1200
Э-5		1300	1300	1300	1300
Э-6		1100	600	200	<100
Э-7		1300	1300	1300	1200
Э-8		1300	1200	1200	1200



В таблице 5 представлены результаты испытаний защитных свойств покрытий. Оценку результатов испытаний проводили по изменению внешнего вида покрытий.

У покрытий эмалей Э-1 и Э-6 - лучшие показатели по защитным свойствам. Средние результаты – у покрытий эмалей Э-2, Э-5, Э-7 и Э-8. Неудовлетворительные результаты – покрытия эмалей Э-3 и Э-4.

Были определены влагостойкость покрытий (таблица 6) и стойкость покрытий к воздействию агрессивных сред (таблица 7), которая оценивалась по изменению внешнего вида покрытий и по твердости при царапании соответственно.

Лучшие показатели по влагостойкости у покрытий эмалей Э-1 и Э-6; немного хуже у Э-4, Э-5, Э-8.

Наиболее агрессивной средой для покрытий экспериментальных образцов эмалей оказалось топливо ТС-1. Самым устойчивым к выдержке в топливах и маслах показало себя покрытие эмали Э-5, наиболее нестойким – покрытие эмали Э-6, в котором использован блоксополимер с уменьшенным содержанием Si-H-групп.

Таким образом, по всему комплексу исследованных свойств покрытий наилучшие результаты показали покрытия на эмали Э-5.

## Заключение

Изучен комплекс свойств экспериментальных дисперсно наполненных полиметилфенилсилоксановых покрытий (термостойкость, физико-механические и защитные свойства, влагостойкость, стойкость к горючесмазочным материалам). По результатам исследований сделан выбор блоксополимера, обеспечивающего оптимальный комплекс свойств полученных эмалей: наилучшие результаты показали покрытия на эмали Э-5, полученной на лаке БСПЛ-9, который был синтезирован с использованием линейного модификатора МФ-100(5) с  $M_w=28450$ ,  $M_n=14420$  и  $D=1,97$ .

Показана возможность создания быстросохнущих покрытий холодного отверждения на рабочие температуры до 1000 °С путем химической модификации полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения.

## Литература

1. R.J. Asaro, B. Lattimer, C. Mealy, G. Steele *Composites. Part A*, 2009, **40**, 11.
2. J.-Z. Liang *Composites. Part B*, 2013, **51**, 224.
3. Л.В. Семенова, А.А. Козлова *Труды ВИАМ*, 2013, № 4 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/28.pdf>).
4. В.А. Кузнецова, Л.В. Семенова, Э.К. Кондрашов, Т.А. Лебедева *Труды ВИАМ*, 2013, № 8, ст. 05 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/125.pdf>).
5. Пат. РФ 2467042, 2012, Бюл. № 32, 6 с.
6. W. Brachaczek *Progress in Organic Coating*, 2014, **77**, 609.
7. А.Н. Кондратенко, Т.А. Голубкова *Конструкции из композиционных материалов*, 2009, № 2, 24.
8. В.А. Зорин *Конструкции из композиционных материалов*, 2011, № 4, 44.
9. Н.Е. Уварова, Д.В. Гращенков, Н.В. Исаева, Л.А. Орлова, П.Д. Саркисов *Авиационные материалы и технологии*, 2010, № 1, 16.
10. Т.В. Калининская, А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко *Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности*. – М.: ЛКМ-пресс, 2011, 184 с.
11. Л.В. Семенова, Н.Е. Малова, В.А. Кузнецова, А.А. Пожого *Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 5, 315.
12. И.Ф. Давыдова, Н.С. Кавун *Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 5, 253.
13. P. Boehm, V. Mondeshki, H. Frey *Macromol. Rapid Commun.*, 2012, **33**, 1861.
14. С.А. Пономаренко, Н.С. Китаева, Ю.М. Ширякина, А.В. Анальков *Журн. прикл. химии*, 2014, **87**, 237.
15. ГОСТ 29127-91 «Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре» (ISO 7111-87), Москва, Изд-во стандартов, 2004, 7 с.
16. ISO 11358:1997 «Пластмассы. Термогравиметрия (TG) полимеров. Общие принципы». (Plastics. Thermogravimetry (TG) of polymers. General principles), Швейцария. Международная организация по стандартизации, 1997, 10 с.
17. ГОСТ 31939-2012 «Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли летучих веществ» (ISO 3251:2008, MOD), Москва, Стандартинформ, 1997, 10 с.
18. ГОСТ 31973-2013 «Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира» (ISO 1524:2000, MOD), Москва, Стандартинформ, 2014, 11 с.
19. ГОСТ Р 53007-2008 «Материалы лакокрасочные. Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе)» (ISO 6272-1:2002, ISO 6272-2:2002), Москва, Стандартинформ, 2009, 12 с.
20. ГОСТ 31974-2012 «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при изгибе вокруг цилиндрического стержня» (ISO 1519:2011, MOD), Москва, Стандартинформ, 2014, 14 с.

21. **ГОСТ 15140-78** «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии», Москва, Стандартинформ, 2009, 10 с.
22. **ОСТ 6-10-422-78** «Материалы лакокрасочные. Методы испытания покрытий на теплостойкость и стойкость к воздействию переменных температур», Москва, Изд-во ГИПИ ЛКП, 1978, 5 с.
23. **ГОСТ 9.913-90** «Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий, магний и их сплавы. Методы ускоренных коррозионных испытаний», Москва, Стандартинформ, 1987, 15 с.
24. **ГОСТ 4233-77** «Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия», Москва, Стандартинформ, 2008, 19 с.
25. **ГОСТ 9.403-80** «Единая система от защиты и коррозии. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей», Москва, Стандартинформ, 2002, 7 с.
26. **ISO 1518:1992** «Лаки и краски. Метод определения стойкости к царапанию», Швейцария, Международная организация по стандартизации, 1992, 12 с.
27. **Е.Н. Каблов**  
*Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 5, 7.
28. **Е.Н. Каблов**  
*Вестник РАН*, 2012, **82**, № 6, 520.
29. **Е.Н. Каблов**  
*Рос. хим. журн.*, 2010, **LIV**, № 1, 3.
30. **К. Jalili, F. Abbasi, S.S. Jskoe, Z. Alinejad, J. Mech. Behav. Biomed.**, 2009, **2**, 534.
31. **М. Shivashankar, В.К. Mandal,**  
*Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, 2012, **4**, 1.
32. **Н.С. Китаева, Э.К. Кондрашов, Ю.М. Ширякина, С.А. Пономаренко, А.А. Шимкин, А.А. Новикова, А.В. Апальков, И.А. Федосов**  
*Тез. докл. Шестой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014»* (Москва, 27–31 января 2014 г.), Том II, с. 922.
33. **Э.К. Кондрашов**  
в сб. *Авиационные материалы и технологии. Выпуск «Лакокрасочные материалы и покрытия»*. – М., 2003, с. 36–40.
34. **С.З. Рогинский**  
*Электронные явления в гетерогенном катализе*. – М.: Наука, 1975, 231 с.





Подписано в печать 25.03.2015.

Формат 60 x 90 1/8.

Печ. л. 9. Тираж 300 экз.

Печать ЗАО «Линия График Кострома»

156019, г. Кострома,

ул. Петра Щербины, д. 9а