

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. Матвеев, 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



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

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

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

Н.В. Петрушин, Е.С. Елютин, Е.В. Филонова, Р.М. Назаркин Сегрегация легирующих элементов в процессе кристаллизации с плоским фронтом γ' -упрочненного Co-Al-W-Ta жаропрочного сплава	11
Н.А. Ночовная, П.В. Панин, Е.Б. Алексеев, А.В. Новак Закономерности формирования структурно-фазового состояния сплавов на основе орто- и гамма-алюминидов титана в процессе термомеханической обработки	18
О.А. Базылева, Э.Г. Аргинбаева, Е.Ю. Туренко, В.Г. Колодочкина Формирование структурно-фазового состояния жаропрочного интерметаллидного сплава на основе никеля	27
В.В. Сидоров, П.Г. Мин, В.Т. Бурцев, Д.Е. Каблов, В.Е. Вадеев Компьютерное моделирование и экспериментальное исследование реакций рафинирования в вакууме сложнолегированных ренийсодержащих никелевых расплавов от примесей серы и кремния	32
Е.Б. Чабина, Е.В. Филонова, Б.С. Ломберг, М.М. Бакрадзе Влияние лантаноидов на структуру жаропрочных никелевых сплавов	38
Д.В. Гращенков, В.А. Ломовской, О.В. Басаргин, Ю.А. Балинова, В.Г. Бабаишов, В.Г. Максимов, С.Г. Колышев Исследование диссипативных процессов методами статической и динамической механической релаксации в полидисперсной керамике на основе муллита, упрочненного диоксидом циркония	47
С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков, П.С. Мараховский, Ю.И. Меркулова, А.К. Шведкова. Влияние структуры эпоксинаноконкомпозита с углеродными нанотрубками на процессы сорбции-десорбции влаги	54
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 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>	
Segregation of alloying elements during solidification with a planar front γ' -strengthened Co–Al–W–Ta-base superalloy	11
<i>N.A. Nochovnaya, P.V. Panin, E.B. Alekseev, A.V. Novak</i>	
Structure and phase composition regularities in titanium alloys based on ortho and gamma aluminides upon thermo-mechanical treatment thereof	18
<i>O.A. Bazyleva, E.G. Arginbaeva, E.Yu. Turenko, V.G. Kolodochkina</i>	
The formation of structural-phase state of heat resistant intermetallic nickel-based alloy during heat treatment	27
<i>V.V. Sidirov, P.G. Min, V.T. Burtsev, D.E. Kablov, V.E. Vadeev</i>	
Computer simulation technique and experimental investigation of the sulfur and silicon impurity vacuum refining reaction of the rhenium containing nickel-based complex melts	32
<i>E.B. Chabina, E.V. Filonova, B.S. Lomberg, M.M. Bakradze</i>	
Influence of lanthanoids on structure of heat resisting nickel alloys	38
<i>D.V. Grashchenkov, V.A. Lomovskoy, O.V. Basargin, J.A. Balinova, V.G. Babashov, V.G. Maksimov, S.G. Kolyshev</i>	
Dissipative processes investigations by means of the static and dynamic mechanical relaxation methods in polydisperse zirconia-reinforced mullite ceramics	47
<i>S.V. Kondrashov, G.Yu. Yurkov, P.S. Marakhovskii, Yu.I. Merkulova, A.K. Shedkova</i>	
Influence of epoxynanocomposites structure with carbon nanotubes on the moisture sorption-desorption processes.	54
<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>	
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	60

- Генеральный директор ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ
- Член Совета при Президенте РФ по науке и образованию
- Представитель Президента РФ в Попечительском совете Фонда перспективных исследований
- Член Совета Российского фонда фундаментальных исследований
- Член Президиума РАН
- Член Президиума Научного совета при Совете Безопасности РФ
- Член научно-технического совета Военно-промышленной комиссии РФ
- Член Экспертного совета по проблемам оборонно-промышленного комплекса при Председателе Совета Федерации РФ
- Президент Ассоциации государственных научных центров РФ «НАУКА»
- Вице-президент Ассоциации «Лига содействия оборонным предприятиям»
- Заведующий кафедрой «Материаловедение» в МГТУ им. Н.Э. Баумана
- Заведующий кафедрой «Авиационное материаловедение» в МАТИ им. К.Э. Циолковского

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-рутение-

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

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 γ' -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-

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 полиметилфенил-силоксанов 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 γ' -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 (γ -фаза), упрочненного кубоидальными выделениями частиц на основе интерметаллида $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$. Методом Бриджмена при медленной ($R=6$ мм/ч) высокоградиентной ($G=15^\circ\text{C}/\text{мм}$) 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 γ' -солвус, солидус, ликвидус, периоды кристаллических решеток фаз γ и γ' и их размерное несоответствие (γ/γ' -мисфит)).

Ключевые слова: жаропрочные кобальтовые сплавы, направленная кристаллизация, микроструктура, сегрегация элементов, температура γ' -солvus, солидус, ликвидус, γ/γ' -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 гранцентрированной кубической кристаллической решетки (ГЦК) твердого раствора на основе кобальта (γ -фаза) микрочастицами интерметаллического со-

единения $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ с упорядоченной структурой типа L1_2 (γ' -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 γ/γ' , в том числе монокристаллических [3-5].

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



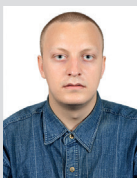
ПЕТРУШИН
Николай Васильевич
доктор технических наук,
старший научный сотрудник
ФГУП «ВИАМ»



ЕЛЮТИН
Евгений Сергеевич
ведущий инженер
ФГУП «ВИАМ»



ФИЛОНОВА
Елена Владимировна
начальник сектора
ФГУП «ВИАМ»



НАЗАРКИН
Роман Михайлович
инженер 1 категории
ФГУП «ВИАМ»

Цель настоящей работы – исследование макросегрегации легирующих элементов в процессе высокоградиентной направленной кристаллизации, и ее влияние на микроструктуру, физико-химические свойства (температуры γ' -солвус, солидус, ликвидус) и структурно-фазовые параметры (периоды кристаллических решеток фаз γ и γ' и их размерное несоответствие γ/γ' -мисфит) кобальтовых жаропрочных сплавов, упрочненных γ' -фазой $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$.

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 γ/γ' , выплавленный в вакуумно-индукционной печи и направленнно за-

кристаллизованный методом Бриджмена в лабораторной установке УНК-1. Конструкция теплового узла установки обеспечила достижение температурного градиента в расплаве перед фронтом роста, равного примерно $15^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ 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 γ' методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке DSC-404 (образцы нагревали и охлаждали с постоянной скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ 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) γ' -солвус, солидус и ликвидус кобальтовых и никелевых жаропрочных сплавов

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

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

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

где $a_{\gamma'}$ и a_{γ} – периоды кристаллических решеток γ' - и γ -фаз соответственно, нм; δ – размерное несоответствие периодов кристаллических решеток γ' - и γ -фаз (γ/γ' -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 γ' -фазы

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

При указанных условиях медленной высокогоградIENTной 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 γ/γ' 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 γ/γ' 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. %).

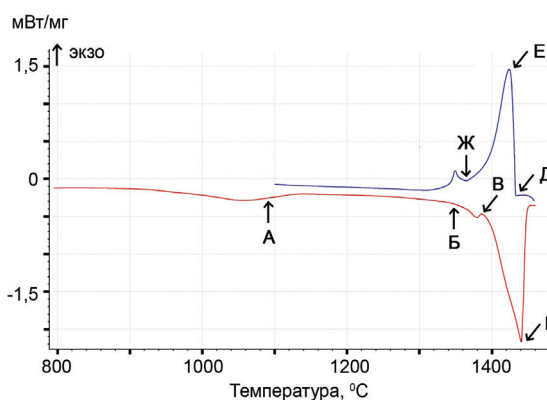
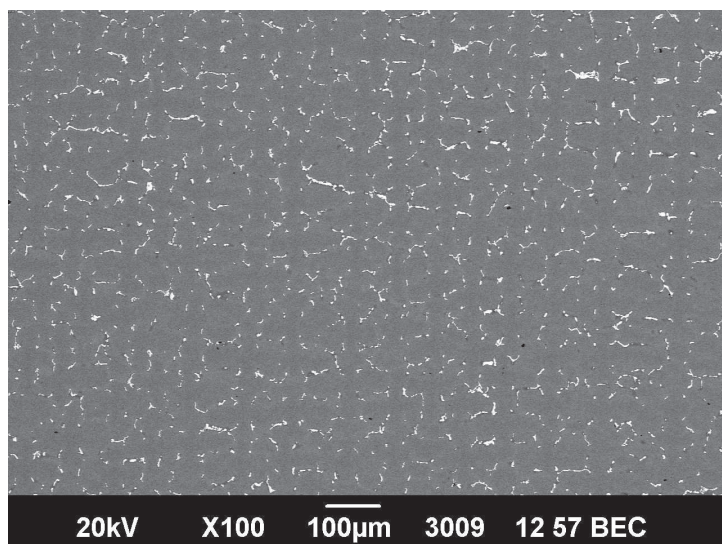
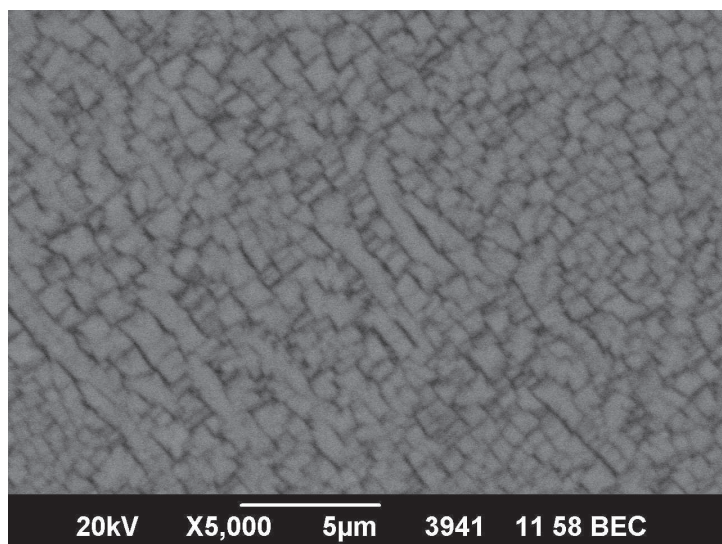
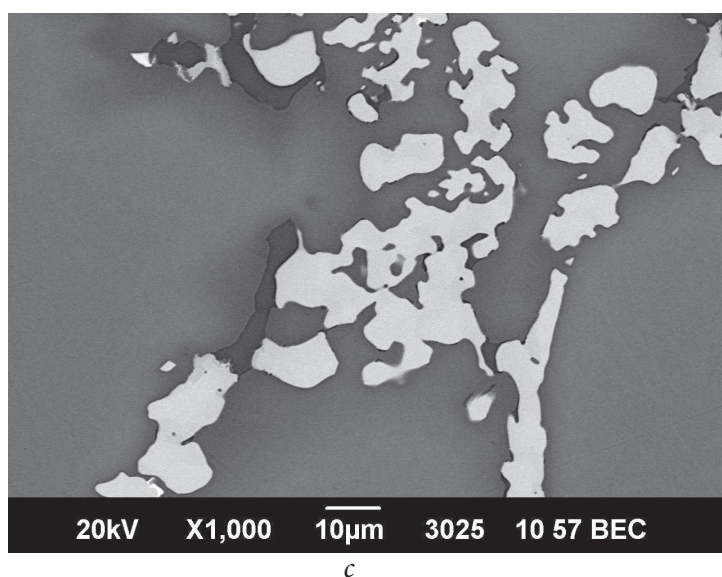


Рис. 1. ДТА-кривые кобальтового сплава $\text{Co-8.4Al-9.4W-1.9Ta}$ (ат. %) при нагреве и охлаждении (стрелками отмечены температуры фазовых превращений, их значения приведены в тексте статьи).


$$a$$
***b***

C

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

a – дендритно-ячеистая микроструктура (зона I);

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

с – 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 γ/γ' (рис. 2б). 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 γ/γ' 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. 2с*).

Во всех зонах γ/γ' -микроструктура кобальтовых сплавов отливки состоит из высокодисперсных частиц γ' -фазы на основе интерметаллического соединения $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$, рассеянных в матричном кобальтовом γ -твердом растворе (рис. 2б). Размер частиц γ' -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_i – 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 изменяются 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 γ' , солидус и ликвидус.

Как следует из данных, представленных в *таблице 3*, исследованные кобальтовые сплавы различных частей градиентной отливки имеют необычно высокий положительный мисфит ($a_y > a_x$), 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 , %	$T_{n,p}$	T_s	T_L	a_γ	$a_{\gamma'}$	δ , %
	°C			HM		
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	–	–	–

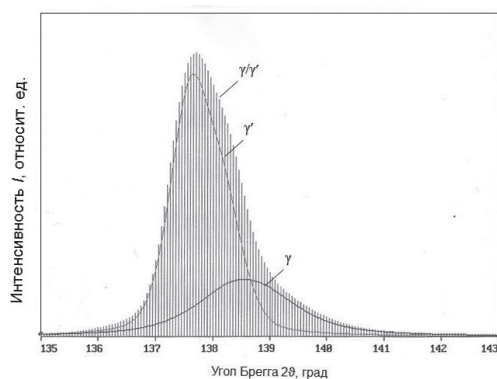


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма кобальтового сплава (зона II градиентной отливки, $q=80\%$): разложение суммарного (222) Fe K_α-рефлекса γ/γ' на γ' - и γ -фазовые синглеты

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 $V_{\gamma'}$ – объемная доля γ' -фазы, %; $I_{\gamma'}$ и I_{γ} – 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 ($a_{\gamma'} > a_{\gamma}$), 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 $\sim 70\%$.

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.

Segregation of alloying elements during solidification with a planar front γ' -strengthened Co-Al-W-Ta-base superalloy*

Nikolay V. Petrushin –
Senior Researcher
Doctor of Science
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
nv_petrushin@mail.ru

Evgeniy S. Elyutin –
Engineer
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
eljutin_es@mail.ru

Elena V. Filonova –
Head of Department
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
Filonovaev@viam.ru

Roman M. Nazarkin –
1st Class Engineer
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
nazarkinrm@viam.ru

Abstract

Solidification processing of experimental cobalt-base superalloy with composition of Co-8,4Al-9,4W-1,9Ta (at. %) has been investigated. The alloy consist of a Co-matrix (γ phase) strengthened by cuboidal precipitates $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ (γ' phase). Directionally solidified as cylindrical bars of Co-based alloy were successfully grown with a Bridgman process by slow directional solidification ($R=6 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$) with high thermal gradient ($G\approx 15^\circ\text{C}/\text{mm}$). Macrosegregation of constitution elements along of the bar formed by slow directional solidification with high thermal gradient was very limited, compared in Ni-base superalloys. Concentration profiles obtained by electron microprobe and analyzed via the Scheil equation indicate distribution coefficient for W that is close to 1. The distribution coefficient of Ta and Al was <1 , indicating preferential segregation to the liquid during high-gradient directional solidification. The influence of macrosegregation of elements on the physicochemical and structural parameters of directionally solidified cobalt-base superalloys (γ' -solvus temperature, solidus temperature, liquidus temperature, γ - and γ' -lattice parameters and γ/γ' -lattice misfit) has been analyzed.

Keywords: Co-based superalloys, directional solidification, microstructure, segregation of alloying elements, temperature γ' -solvus, solidus, liquidus, γ/γ' -lattice misfit.

References

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. **E.N. Kablov, N.V. Petrushin**
Litejnye zharoprochnye splavy. Effekt S.T. Kishkina, Ed. E.N. Kablov. – Moscow. Nauka Publ., 2006, pp. 56-78 (in Russian).
7. **R. Elliott**
Eutectic solidification processing, Butterworth Monographs in Materials. London etc.: Butterworth, 1983, 370 pp.

*

The work was financially supported by RFBR (project N 13-08-91330-NNIO_a)

Закономерности формирования структурно-фазового состояния сплавов

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 $Ti-47Al-2.25Nb-2.0(V, Mo)-P3M$ ($P3M$ – 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.

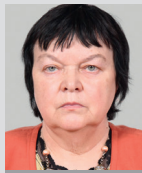
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12036-офи_м)

Введение

Проблема разработки новых легких жаропрочных материалов является наиболее важной задачей современного материаловедения [1, 2]. Современные жаропрочные материалы, основанные на твердорастворном 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 алюминиды [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 ($Ti_{3}Al$, $Ti_{2}AlNb$, $TiAl$).

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 переплава 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_α , 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-

дации 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: β_{B2} – обогащенная ниобием β -фаза, упорядоченная по типу B2; β_{A2} – неупорядоченная β -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 конструкционных 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 (расслаивание, 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	Σ=3.5				Σ=1.2		–	–	O+β _{B2}
2	основа	44	Σ=4.0		–	–	–	–	Σ=0.2		–/0.2	γ+α ₂
3	основа	47	2.0–2.5	–	Σ=2.0		–	–	–		–/0.2	γ+α ₂ +β _{A2}
4	основа	49	Σ=3.0			–	–	–	–		–/0.2	γ+α ₂

* РЗМ – редкоземельные металлы

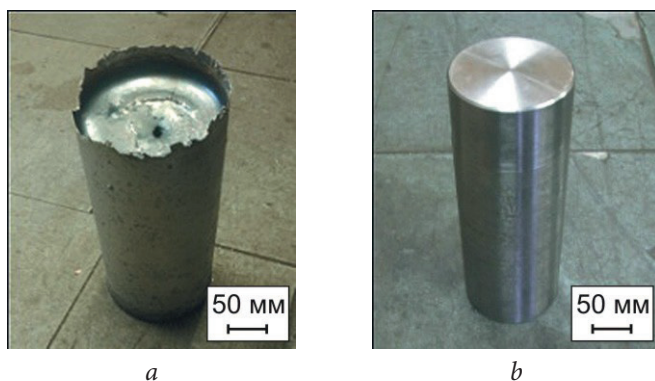


Рис. 1. Внешний вид слитка опытного орто-сплава после выплавки (а) и обточки (б).

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

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.

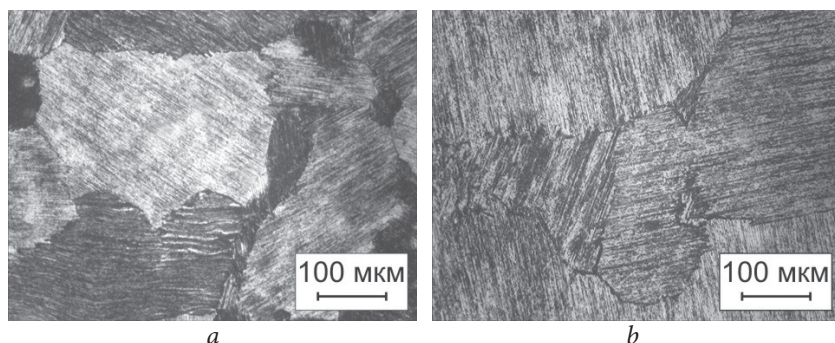


Рис. 2. Микроструктура образцов, вырезанных из центральной (а) и периферийной (б) частей выплавленного слитка опытного орто-сплава (оптическая микроскопия, светлое поле).

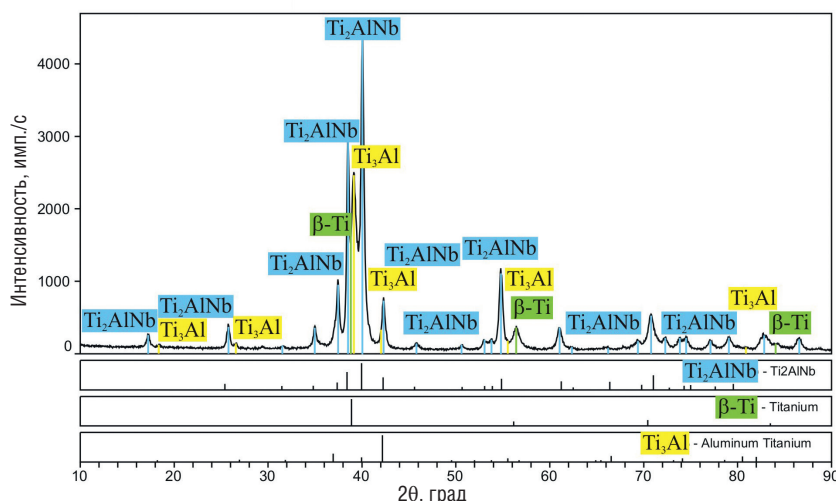


Рис. 3. Участок дифрактограммы опытного орто-сплава в отожженном состоянии.

Исследования выплавленного слитка опытного орто-сплава показали, что структура представлена относительно крупными зёрнами (500–1000 мкм). Морфология микро-структуры характеризуется пластинчатым строением первичной О-фазы (толщина пластин 25–50 мкм) и тонкопластинчатыми выделениями вторичной О-фазы в матрице β_{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 ($V_{\text{охл}} \approx 10 \text{ K/c}$) до нормальной температуры структура опытного орто-сплава представлена O -фазой ($\sim 78 \text{ об.}\%$), β -фазой ($\sim 17 \text{ об.}\%$) и небольшим количеством α_2 -фазы ($< 5 \text{ об.}\%$). Установлено, что объемная доля фазы α_2 на основе интерметаллида Ti_3Al варьируется в зависимости от количественного соотношения Al и Nb .

На представленной дифрактограмме сверхструктурные линии, соответствующие упорядочению β -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

γ (TiAl) и α_2 (Ti₃Al) фаз, расположенных в пределах бывшего β (α)-зерна (рис. 4, а, б), на границах которого присутствует избыточная β -фаза, хорошо различимая на темнопольных изображениях (рис. 4, в, г). Объемная доля β -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 – γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al, а также следовым количеством β -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.

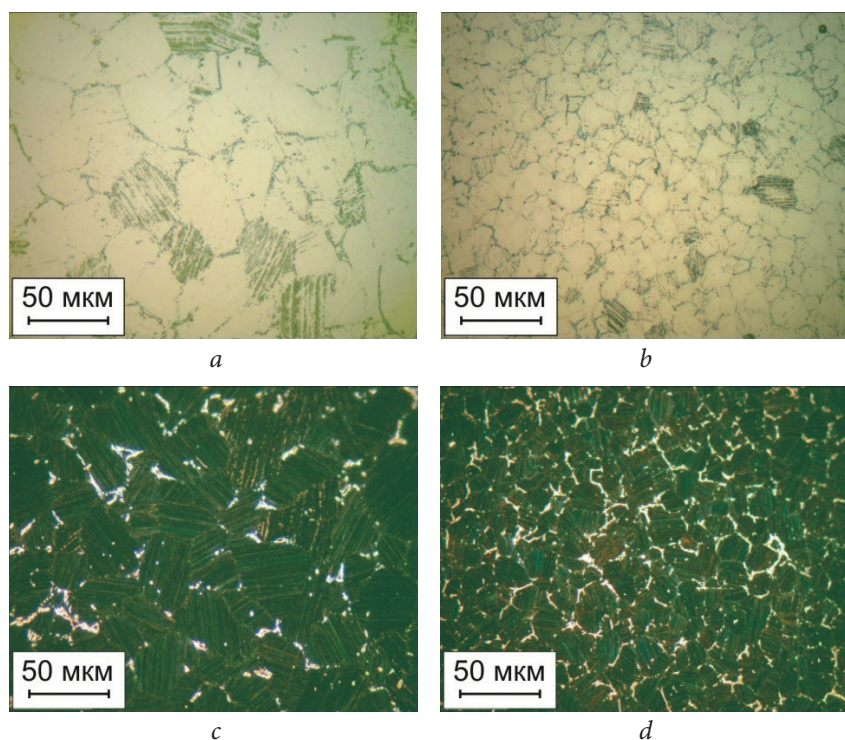


Рис. 4. Микроструктура сплавов Ti-47Al-2.25Nb-2.0(V,Mo) (а, с) и Ti-47Al-2.25Nb-2.0(V,Mo)-PЗМ (b, d): оптическая микроскопия; а, b – светлое поле, с, d – темное поле.

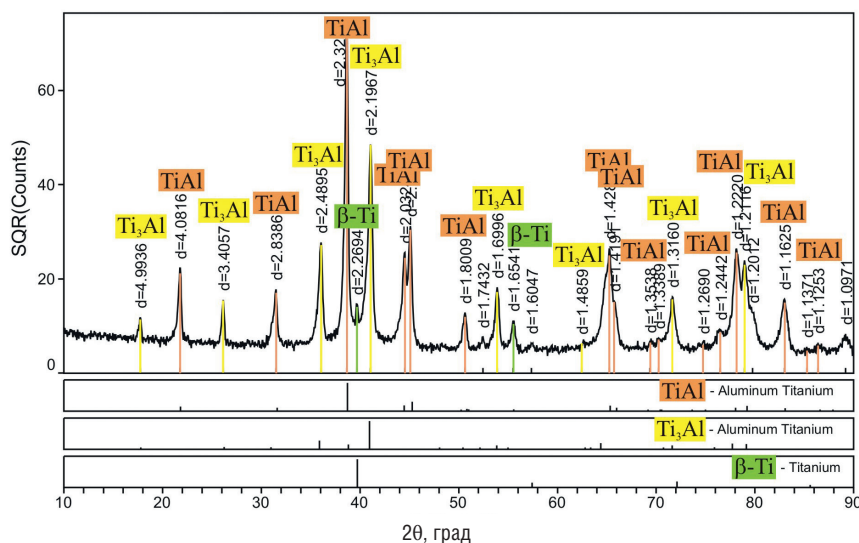


Рис. 5. Участок дифрактограммы опытного гамма-сплава в литом состоянии.

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

Состав сплава, ат.%	Модуль Юнга, ГПа	Предел прочности при 20°С, МПа	Относительное удлинение при 20°С, %
Ti–47Al–2.25Nb–2.0(V,Mo)	168	495	<1.5
Ti–47Al–2.25Nb–2,0(V,Mo)–P3M	176	510	1.6–1.8*
Ti–49Al–3.0(Nb,Zr,V)	177	500	<1.3**
Ti–49Al–3.0(Nb,Zr,V)–P3M	178	490	1.2–1.4
Ti–44Al–4.0(Nb,Zr)–B,C	184	530	0.9–1.4**

* Нет микротрещин. ** Обнаружены микротрещины.

* Нет микротрещин. ** Обнаружены микротрещины.

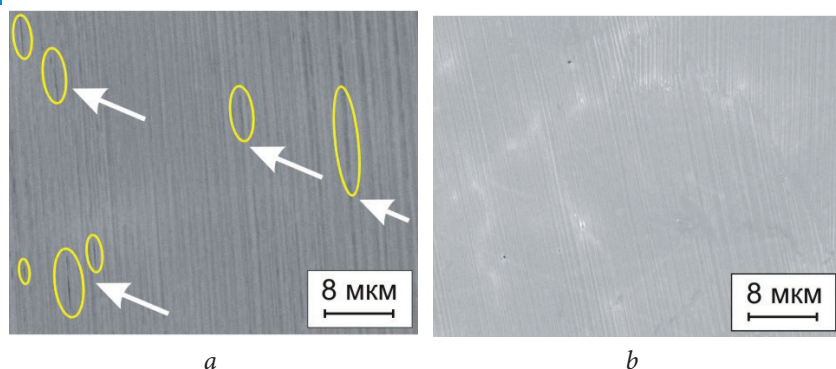


Рис. 6. Микроструктура образцов после механических испытаний на растяжение: *a* – сплав Ti–49Al–3.0(Nb, Zr, V) (обнаруженные микротрещины показаны стрелками), *b* – сплав Ti–47Al–2.25Nb–2.0(V, Mo)–РЗМ (нет микротрещин)

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 ($\varnothing 20$ 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, $\varepsilon=75\%$; *b* – $T=900$ °C, $\varepsilon=75\%$; *c* – $T=900$ °C, $\varepsilon=50\%$.

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

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, а). 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, б, в). Это свидетельствует о снижении технологической



Рис. 8. Внешний вид осажденных образцов из опытного ортосплавa: а – $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon=75\%$; б – $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon=50\%$; в – $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon=75\%$; д – $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon=50\%$.

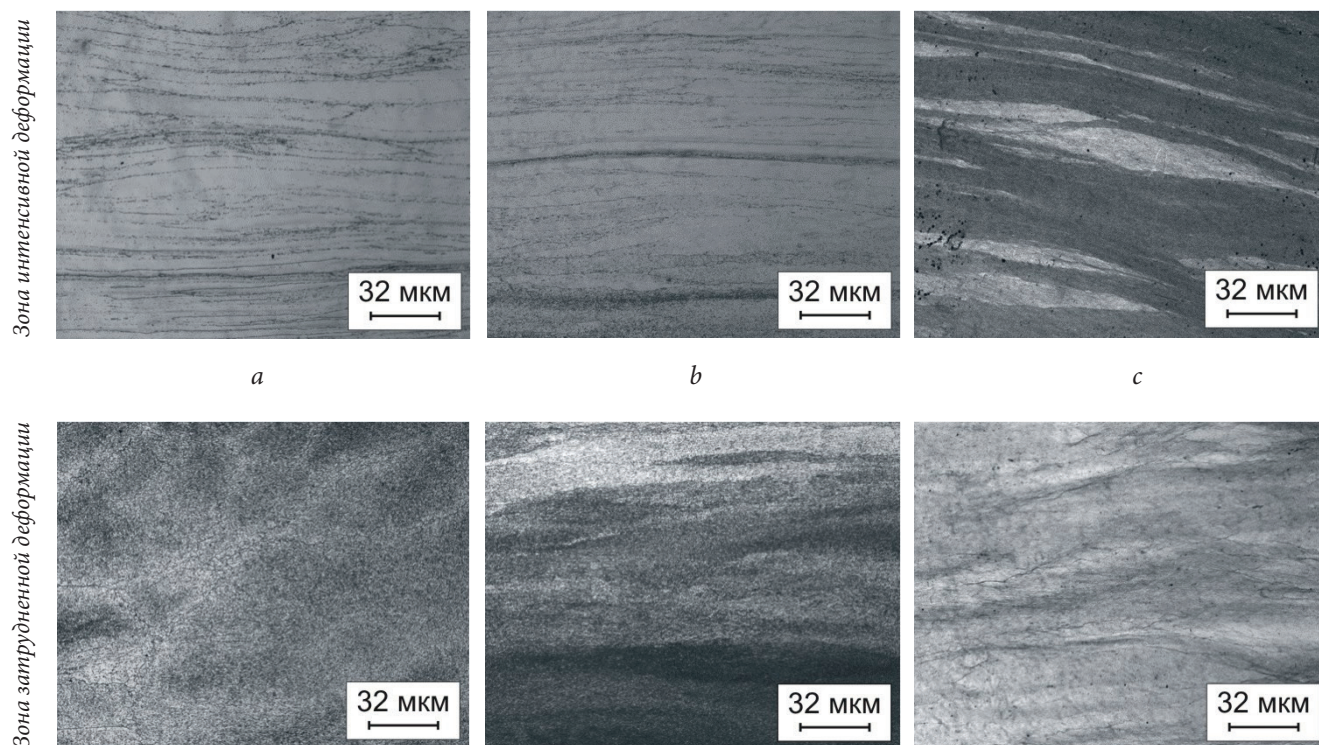


Рис. 9. Микроструктура образцов из опытного орто-сплава после изотермической осадки по следующим режимам: а – $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon=50\%$; б – $T=950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon=50\%$; в – $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon=50\%$

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).

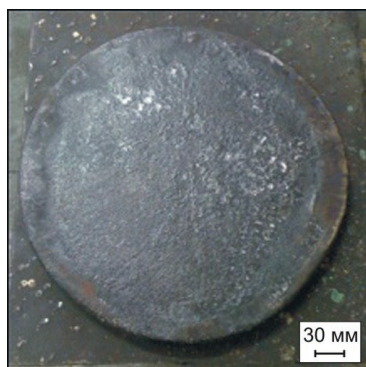


Рис. 10. Внешний вид дисковой заготовки из опытного орто-сплава, полученной по упрощенной схеме изотермической деформации (без смены осей деформации)

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 $\text{Ti-47Al-2.25Nb-2.0(V,Mo)}$ -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 $\text{Ti-25Al-23Nb-Mo, V, Zr, W-(Si, C)}$. 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, № S, 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, №S, 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>).

11. **Е.Н. Каблов**
Пат. РФ 2210612, 2003.
12. **Д.Е. Каблов, П.В. Панин, А.А. Ширяев, Н.А. Ночовная**
Авиационные материалы и технологии, 2014, № 2, 27.
13. **Н.А. Ночовная, С.В. Скворцова, Д.С. Анищук, Е.Б. Алексеев, П.В. Панин, О.З. Умарова**
Титан, 2013, № 4, 33.
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. **Е.Б. Алексеев, Н.А. Ночовная, С.В. Скворцова, П.В. Панин, О.З. Умарова**
Титан, 2014, № 2, 346.
16. **Е.Б. Алексеев, Н.А. Ночовная, П.В. Панин**
Титан, 2014, № 4, 12.
17. **Е.Б. Алексеев, Н.А. Ночовная, С.В. Скворцова, И.А. Грушин, Е.О. Азаркова**
Титан, 2014, № 4, 45.

English ██████████

Structure and phase composition regularities in titanium alloys based on ortho- and gamma-aluminides upon thermo-mechanical treatment

Nadezhda A. Nochovnaya –
Doctor of Science
Head of Laboratory
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
nochovnaya_viam@mail.ru

Pavel V. Panin –
PhD, Associate Professor
Senior Researcher
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
PaninPaV@vandex.ru

Evgeny B. Alekseev –
Research Group Leader
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
alekseev-evgeny@mail.ru

Anna V. Novak –
Engineer
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
novak-av@yandex.ru

Abstract

Phase composition and structure formation regularities in high-temperature intermetallic ortho- and gamma-titanium aluminide alloys (Ti_2AlNb , TiAl) have been studied both in as-cast condition and after thermo-mechanical treatment. It has been shown that the best combination of mechanical characteristics at room temperature can be achieved on a pilot gamma-alloy $\text{Ti-47Al-2.25Nb-2.0(V, Mo)-REM}$ in as-cast condition. Also the maximal limits of strain degree have been established for a pilot ortho-alloy $\text{Ti-25Al-23Nb-Mo, V, Zr, W-(Si, C)}$ upon thermo-mechanical treatment in the range of temperatures from 800 to 1180 °C.

Keywords: intermetallic titanium alloys, titanium aluminides, structure, phase constituents, thermo-mechanical treatment.

*

The work was financially supported by RFBR (project N 13-08-12036-ofi m)

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. Spennnikova, 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. Shiryayev, N.A. Nochovnnaya
Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies], 2014, № 2, 27 (in Russian).
13. N.A. Nochovnnaya, 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. Nochovnnaya, 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. Nochovnnaya, S.V. Skvortsova, P.V. Panin
Titan [Titanium], 2014, № 2, 36 (in Russian).
16. E.B. Alexeev, N.A. Nochovnnaya, P.V. Panin
Titan [Titanium], 2014, № 4, 12 (in Russian).
17. E.B. Alexeev, N.A. Nochovnnaya, 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 ± 10 , 1100 ± 10 , 1150 ± 10 и 1200 ± 10 °С в течение 1 ч на структурно-фазовые параметры (периоды решетки и объемную долю γ - и γ' -фаз) интерметаллидного сплава на основе никеля ВКНА-1В. Установлено, что отжиг при температуре 1150 ± 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 (~ 8 г/см³) 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 ± 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 $\langle 111 \rangle$ 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 γ' - и γ -фаз и их количество определяли при комнатной температуре дифрактометрическим методом на установке ДРОН-3М с использо-

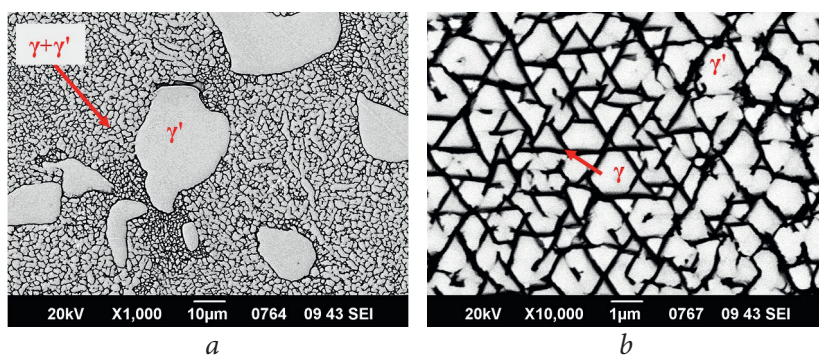


Рис. 1. Микроструктура интерметаллидного сплава ВКНА-1В после направленной кристаллизации: увеличение в 1000 (а) и 10000 раз (б).

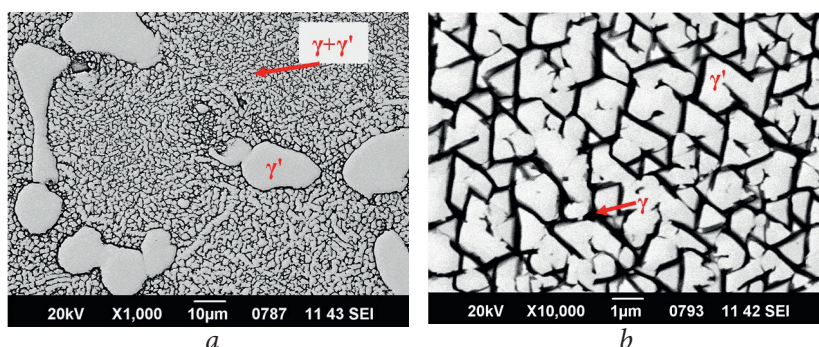


Рис. 2. Микроструктура интерметаллидного сплава ВКНА-1В после термической обработки при температуре 1000 ± 10 °С в течение 1 ч: увеличение в 1000 (а) и 10000 раз (б).

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 γ' -фазы, частицы вторичной интерметаллидной γ' -фазы окружены тонкими прослойками γ -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 °C в течение 1 ч, далее охлаждение на воздухе;
- отжиг при 1150 ± 10 °C в течение 1 ч, далее охлаждение на воздухе;
- отжиг при 1200 ± 10 °C 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 $1150 \pm 10^\circ\text{C}$, в твердом растворе никеля (γ -фаза) наблюдается выделение ультрадисперсных частиц вторичной γ' -фазы, количество которых увеличивается с повышением температуры термической обработки (рис. 2–4).

Исследования образцов интерметаллидного сплава ВКНА-1В после

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

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

Из рис. 5 видно, что изменение периода решетки γ -фазы с повышением температуры термической обработки приводит к увеличению мисфита в 2 раза. При термической обработке при температурах выше $1150 \pm 10^\circ\text{C}$ 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-

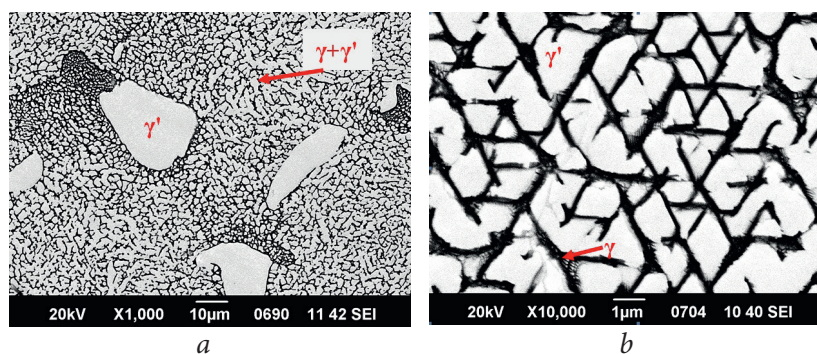


Рис. 3. Микроструктура интерметаллидного сплава ВКНА-1В после термической обработки при температуре 1150 ± 10 °С в течение 1 ч: увеличение в 1000 (а) и 10000 раз (б).

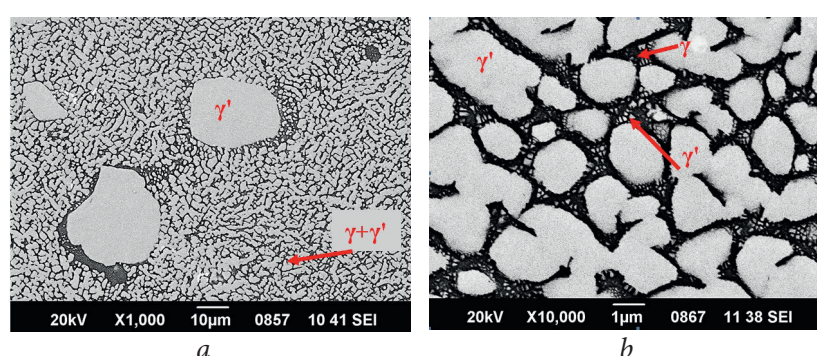


Рис. 4. Микроструктура интерметаллидного сплава ВКНА-1В после термической обработки при температуре 1200 ± 10 °С в течение 1 ч: увеличение в 1000 (а) и 10000 раз (б).

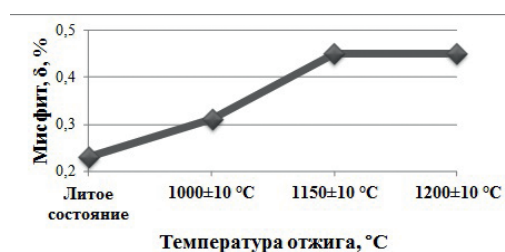


Рис. 5. Влияние температуры отжига на мисфит интерметаллидного сплава ВКНА-1В.



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 γ -фазы за счет частиц вторичной γ' -фазы.

Выводы

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

2. Выявлена зависимость длительной прочности от мисфита. Режим термической обработки интерметаллидного сплава ВКНА-1В – отжиг при температуре 1150 ± 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. Мубаяджян, С.А. Будиновский**
Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанозабытым упрочнением, 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. Ризгин**
Авиационные материалы и технологии, 2014, № 2, 3.
18. **Е.Н. Каблов, В.В. Сидоров, Д.Е. Каблов, В.Е. Ризгин, 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.

The formation of structural-phase state of heat resistant intermetallic nickel-based alloy during heat treatment*

Olga A. Bazyleva –
Head of Department
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
Lab3@viam.ru

Elena Y. Turenko –
2nd Class Engineer
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
Lab3@viam.ru

Elvira G. Arginbaeva –
Leading engineer
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
Lab3@viam.ru

Victoria G. Kolodochkina –
2nd Class Engineer
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
kolodochkinavg@viam.ru

Abstract

The effect of heat treatment at temperatures 1000 ± 10 , 1100 ± 10 , 1150 ± 10 and 1200 ± 10 °C/ 1h on the structure and phase parameters (lattice constant and volume fraction of γ , γ' -phases) of intermetallic alloy VKNA-1V was investigated. It was shown that heat treatment at 1150 ± 10 °C/ 1h leads to increase of time to failure at 1000 °C in 1.5 times.

Keywords: structural alloy, Ni₃Al intermetallic, alloy VKNA-1V, heat treatment, misfit, long-term rupture strength, single crystal.

References ●

1. **E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, O.A. Bazyleva**
Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Ser. Mechanical Engineering, 2011, № SP2, 13 (in Russian).
2. **E.N. Kablov**
Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies], 2012, № 5, 7 (in Russian).
3. **O.A. Bazyleva, E.G. Arginbaeva, E.Yu. Turenko**
All the Materials. Encyclopaedic Reference Book, 2012, № 5, 27 (in Russian).
4. **Y.R. Kolobov, E.N. Kablov, E.V. Kozlov, N.A. Koneva, K.B. Povarova, G.P. Grabovetsky, V.P. Buntushkin, O.A. Bazyleva, S.A. Muboyadjyan, S.A. Budinovskiy**
Ni₃Al-based intermetallic alloys, Publishing house MISIS, 2008, 328 pp. (in Russian).
5. **O.A. Bazyleva, E.G. Arginbaeva, E.Yu. Turenko**
Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies], 2013, № 3, 26 (in Russian).
6. **E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, O.A. Bazyleva**
Engine, 2010, № 4, 24 (in Russian).
7. **E.Yu. Turenko, O.A. Bazyleva, A.V. Shestakov**
Materials news. Science and Technic, 2014, № 3 (<http://materialsnews.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/83.pdf>) (in Russian).
8. **V.P. Kuznetsov, V.P. Lesnikov, I.P. Konakova, N.A. Popov**
Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov [Metal Sci. Heat Treatment], 2014, **56**, 171.
9. **P. Li, S. Li, Y. Han**
Intermetallics, 2011, **19**, 182.
10. **O.A. Bazyleva, Yu.A. Bondarenko, G.I. Morozova, O.B. Timofeeva**
Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov [Metal Sci. Heat Treatment], 2014, **56**, 229.
11. **O.A. Bazyleva, Yu. A. Bondarenko, O.B. Timofeeva, A.N. Afanasyev-Khodykin**
Materialovedenie [Inorg. Mater. Appl. Res.], 2014, **5**, 392.
12. **O.A. Bazyleva, E.G. Arginbaeva**
Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies], 2014, № 2, 21 (in Russian).
13. **O.A. Bazyleva, E.Yu. Turenko, A.V. Shestakov**
Trudy VIAM [Proceedings of VIAM], 2014, № 9 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/705.pdf>) (in Russian).
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. **G.I. Morozova**
Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov [Metal Sci. Heat Treatment], 2013, **54**, 667.
17. **A.V. Gorynov, V.E. Rigin**
Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies], 2014, № 2, 3 (in Russian).
18. **E.N. Kablov, V.V. Sidorov, D.E. Kablov, V.E. Rigin, A.V. Goryunov**
Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies], 2012, № 5, 97 (in Russian).
19. **Y.A. Bondarenko, A.B. Yechin, V.A. Surova, A.R. Narsky**
Liteynoe proizvodstvo [Foundry], 2012, №7, 14 (in Russian).

* *The work was financially supported by RFBR (project N 13-08-12036-ofi_m)*

**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 получе-

нии 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.% Al₂O₃). 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. Исходжано-
ва

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

Анализ полученных результатов, основанных на теоретических предпосылках, 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 O₂. 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 по-

лучения максимального значения α является 9%.

Таблица 1. Содержание примесей кремния, серы и неметаллических включений в сплаве ЖС32 (100% отходов) (тигель: 80% MgO, 20% Al₂O₃).

№ п/п	Технология плавки	Содержание примесей, %		Объемная доля неметаллических включений, %	Количество включений на поле зрения, среднее шт/мм ² (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 ($T=1660\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=0.2\text{ МПа}$)

№ 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 ($1.3 \cdot 10^{-6}$) 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 пенокерамическом 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 °С): для YS – 2060 °С, для Sc_2S_3 – 1775 °С, для NdS – 2200 °С. 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 пеночерамический 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% Al₂O₃)

№ 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 плавов 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 Ba, Ca, Ti, Y, Ta (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 Ca, Ti 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 α 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 α 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.

7. **Е.Н. Каблов, Б.С. Ломбер, О.Г. Осенникова**
Крылья Родины, 2012, № 3–4, 34.
8. **Е.Н. Каблов, В.В. Сидоров, Д.Е. Каблов, В.Е. Ризин, А.В. Горюнов**
Авиационные материалы и технологии, 2012, № S, 97.
9. **Е.Н. Каблов, Н.В. Петрушин, Л.Б. Василенок, Г.И. Морозова**
Материаловедение, 2000, № 3, 38.
10. **Е.Н. Каблов, Н.В. Петрушин, М.Б. Бронфин, А.А. Алексеев**
Металлы, 2006, № 5, 47.
11. **П.Г. Мин, В.В. Сидоров**
Авиационные материалы и технологии, 2013, № 4, 20.
12. **П.Г. Мин, В.В. Сидоров**
Труды ВИАМ, 2014, № 9, ст. 01 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/704.pdf>).
13. **В.В. Сидоров, П.Г. Мин**
Электрометаллургия, 2014, № 3, 18.
14. **В.В. Сидоров, П.Г. Мин**
Электрометаллургия, 2014, № 5, 26.
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.
18. **Е.Н. Каблов, В.В. Сидоров**
Перспективные материалы, 2001, № 1, 23.
19. **В.В. Сидоров, О.Б. Тимофеева, В.А. Калищев, А.В. Горюнов**
Авиационные материалы и технологии, 2012, № 4, 8.
20. **Е.Н. Каблов, О.Г. Осенникова, А.В. Вериков**
Труды ВИАМ, 2013, № 2, ст. 01 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/9.pdf>).
21. **В.В. Сидоров, И.В. Исходжанова, В.Е. Ризин, Ю.И. Фоломейкин**
Электрометаллургия, 2011, № 11, 17.
22. **Е.А. Механик, П.Г. Мин, Н.В. Гундобин, Г.Ю. Растегаева**
Труды ВИАМ, 2014, № 9, ст. 12 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/718.pdf>).

English ██████████

Computer simulation technique and experimental investigation of the sulfur and silicon impurity vacuum refining reaction of the rhenium containing nickel-based complex melts

Victor V. Sidorov –
Doctor of Science
Head of Sector
FSUE «VIAM»

17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
lab16@viam.ru

Pavel G. Min –
Head of Sector
FSUE «VIAM»

17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
lab16@viam.ru

Valentin T. Burtsev –
Professor
Doctor of Science
Researcher

FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
burtsev@ultra.imet.ac.ru

Dmitriy E. Kablov – PhD

Head of Sector
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
lab16@viam.ru

Vitaly E. Vadeev –
Engineer

FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
lab16@viam.ru

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 different compounds it was established a probability of silicon and sulfur remove by way of combine them with rare 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 rare 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 MG TU im. N.E. Bauman [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.S, 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. Sargiollu, 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 γ' -фазы вблизи границ зерен и дополнительное выделение по границам зерен интерметаллидных фаз γ/γ' , содержащих редкоземельные элементы, количество которых для указанных лантаноидов различно. Установлено влияние добавок лантаноидов на параметр размерного несоответствия кристаллических решеток γ -фазы и когерентной упрочняющей γ' -фазы.

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

*

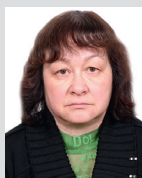
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12102-офи_м)

Введение

Высокожаропрочные деформируемые никелевые сплавы используются в сложнагруженных 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 IIb: 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 γ' -фазы и двухступенчатое старение для обеспечения наиболее полного выделения вторичной γ' -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

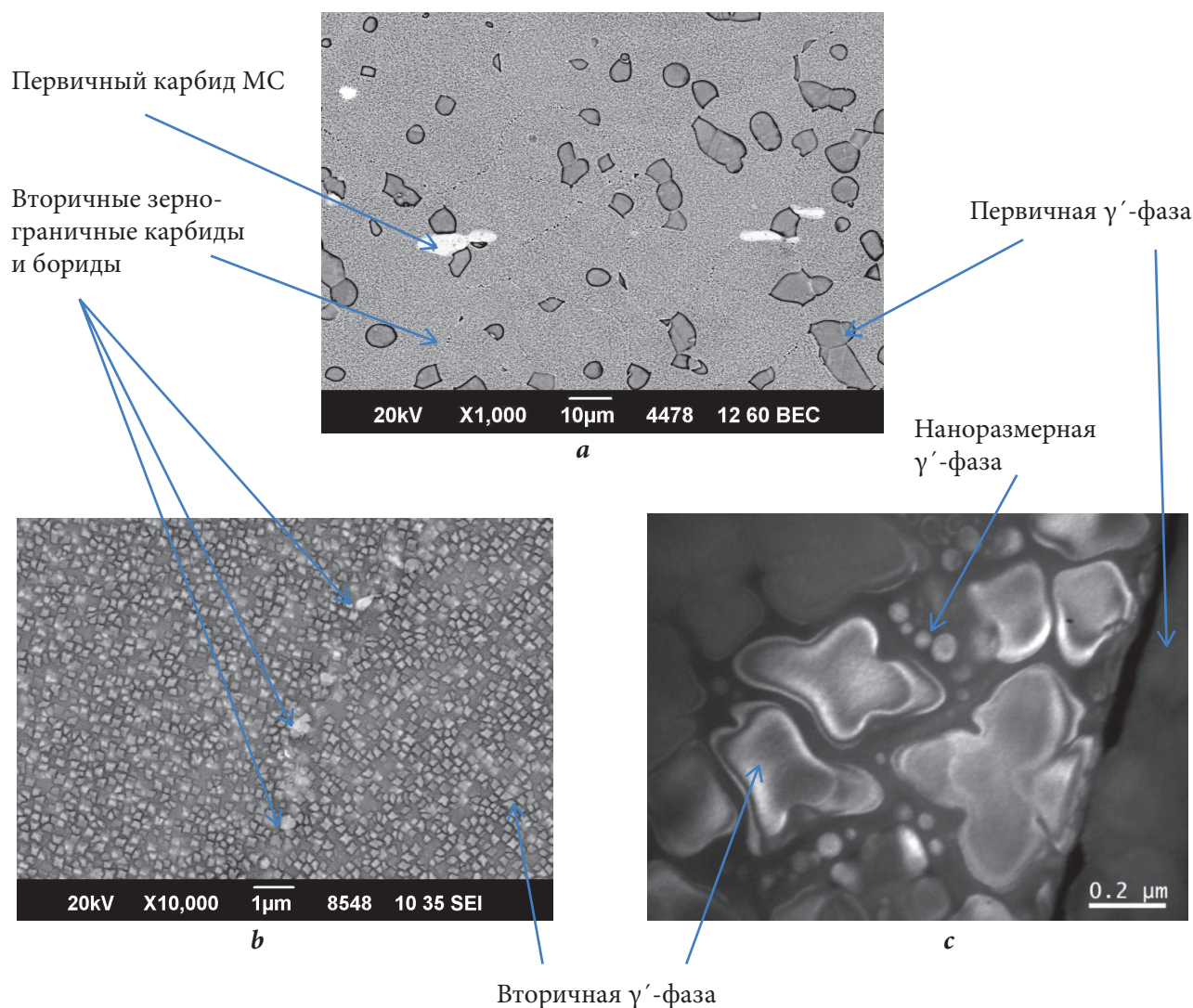


Рис. 1. Типичная структура деформируемых сплавов системы легирования Ni-Co-Cr-Al-Ti-W-Mo-Nb в термообработанном состоянии: общий вид (РЭМ, режим обратно-отраженных электронов) (a); граница зерна (РЭМ, режим вторичных электронов) (b); наноразмерная γ' -фаза, снимок получен на просвечивающем электронном 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 γ -твердого раствора размером 20–30 мкм с первичными частицами интерметаллидной γ' -фазы размером 2.0–5.0 мкм, равномерно распределенными по границам зерен (рис. 1а). Внутри зерна твердый раствор упрочнен мелкими частицами вторичной γ' -фазы с размером частиц 0.1–0.3 мкм (рис. 1б) и третичной на-

норазмерной γ' -фазы с размером частиц 50–70 нм (рис. 1с). Границы зерен упрочнены частицами зернограничной γ' -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 (γ -твердый раствор, упрочняющая γ' -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 γ/γ' совместно с карбидами и боридами, рис. 2б, с). При этом количество и морфология вторичных фаз,

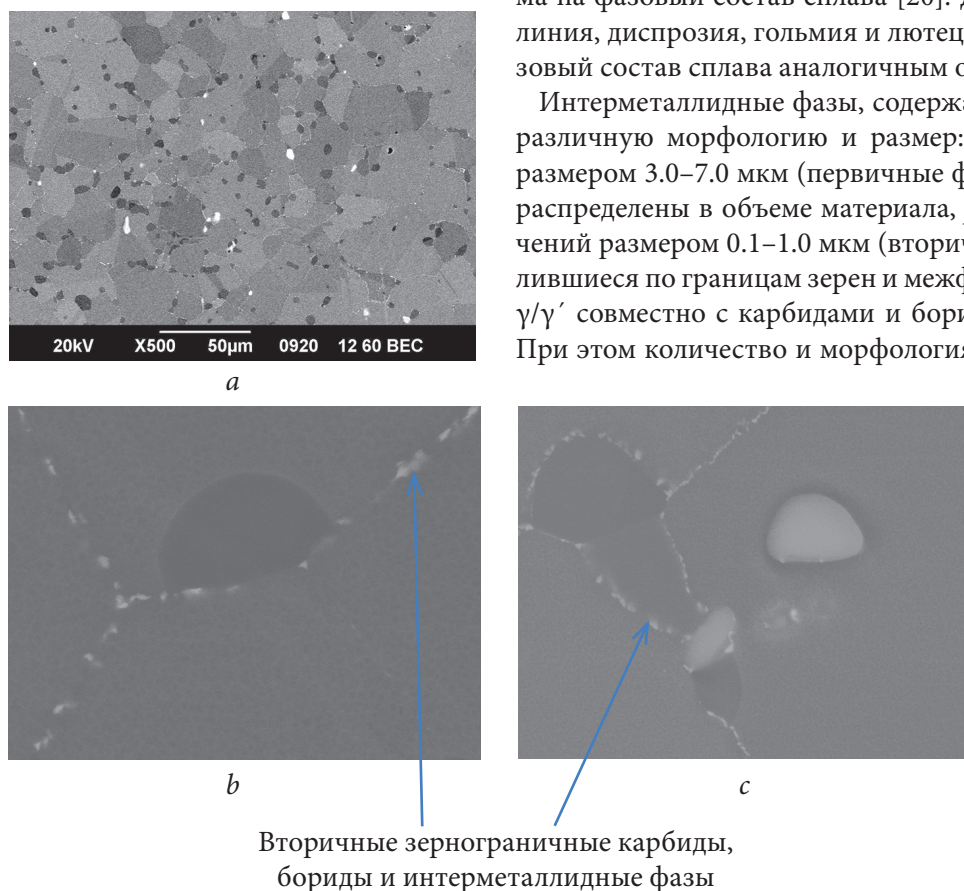


Рис. 2. Карбидные, боридные и интерметаллидные фазы на границах зерен и межфазных границах. РЭМ-изображения получены в режиме обратно-отраженных электронов: общий вид (а); состав 1, добавлен La (увеличение в 2000 раз) (б); состав 6, добавлены La и Ho (увеличение в 2000 раз) (с).

выделившихся по границам зерен, и первичной γ' -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. 2с*) 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 γ/γ' : по границам зерен и первичной γ' -фазы происходит дополнительное выделение наноразмерной γ' -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 γ' -фазы по границам зерен и фаз небольшое, при этом частицы вторичной γ' -фазы сохраняют кубоидную форму. В плавках, содержащих лантан и празеодим (состав 3, *рис. 3с*), лантан и диспрозий (состав 5, *рис. 3d*), лантан и неодим (состав 2, *рис. 3e*) количество дополнительно выделившейся наноразмерной γ' -фазы увеличивается. При этом в случае добавления лантана и празеодима частицы вторичной γ' -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 γ' -фазы, а форма боль-

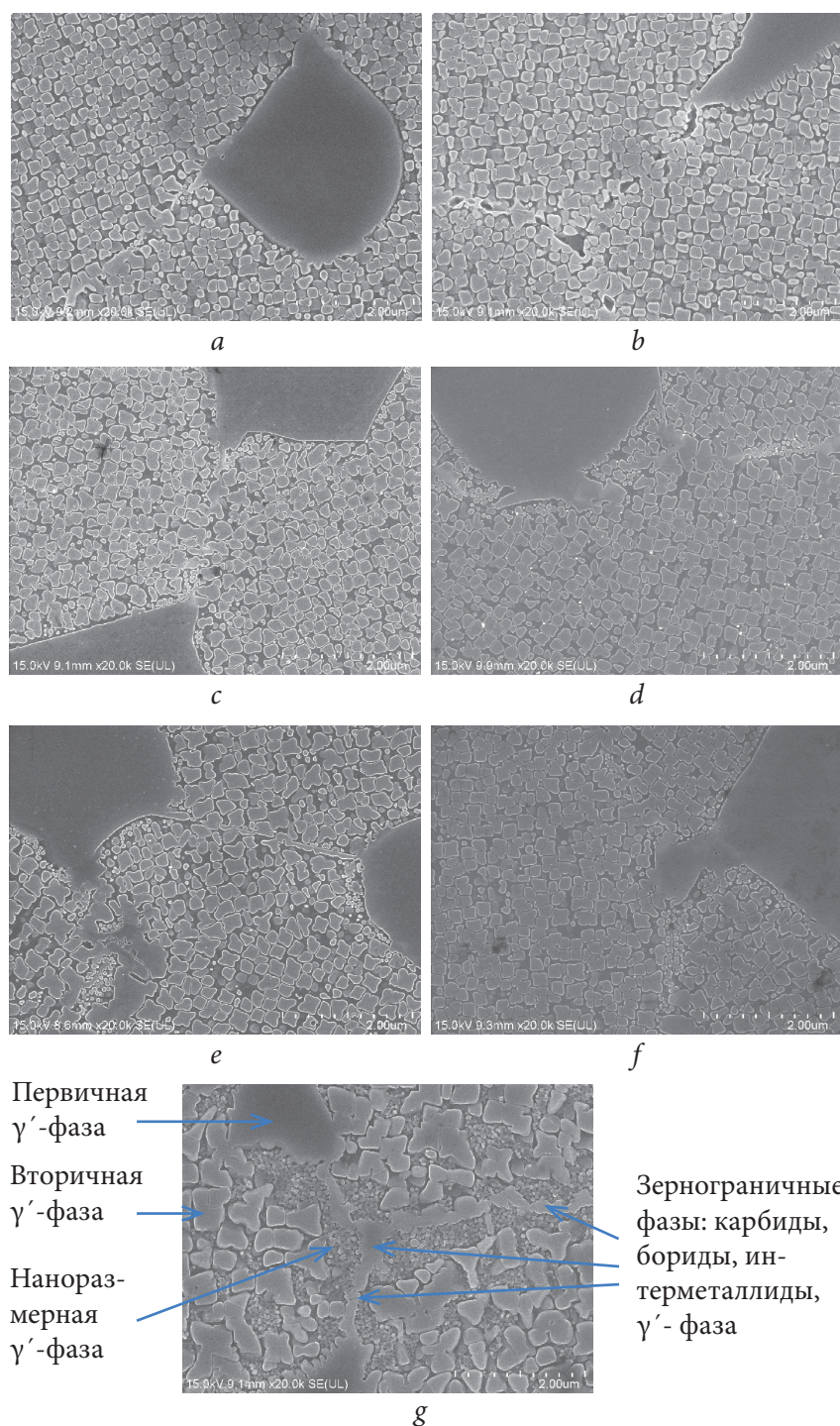


Рис. 3. Структура границ зерен и межфазных границ модельных плавков. РЭМ-изображения получены во вторичных электронах при увеличении в 20 000 раз: а – состав 1, добавлен La; б – состав 7, добавлены La и Lu; в – состав 3, добавлены La и Pr; д – состав 5, добавлены La и Dy; е – состав 2, добавлены La и Nd; ф – состав 4, добавлены La и Gd; г – 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, %
	γ	γ'	
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 γ' -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 γ' -фазы, а частицы вторичной γ' -фазы приобретают неправильную форму и их размер увеличивается.

Важными структурными параметрами, характеризующими состояние межфазных поверхностей раздела γ/γ' , являются периоды кристаллических решеток твердых растворов никеля (a_γ) и упрочняющей γ' -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:

$$(a_v - a_{v'})/a_v \cdot 100 \%. \quad (1)$$

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 γ - и γ' -фаз была выполнена съёмка образцов семи модельных сплавов на дифрак-

тометре D\MAX-2500 фирмы «RIGAKU» в Cu-K_β -излучении. Диапазон сканирования в интервале углов 2θ составлял $79\text{--}86^\circ$ с шагом 0.05° . 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 IIb влияет на мисфит. При выделении по границам зерен и межфазным границам дополнительной наноразмерной γ' -фазы величина мисфита снижается тем сильнее, чем больше количество дополнительной наноразмерной γ' -фазы. Самый большой мисфит наблюдается в составе 1, содержащем только лантан (0.31%), в котором дополнительной наноразмерной γ' -фазы практически нет; самый маленький – в составе 4 (лантан с гадолинием), в котором количество дополнительной наноразмерной γ' -фазы максимально (0.12%). При этом во всех составах кроме состава 6 (лантан с гольмием) большинство частиц вторичной γ' -фазы сохранили кубоидную форму. В составе 6 (лантан с гольмием), выделилось большое количество наноразмерной γ' -фазы, а частицы вторичной γ' -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 IIb 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 (γ -твёрдый рас-

Influence of lanthanoids on structure of heat resisting nickel alloys

Elena B. Chabina –
Doctor of Science
Deputy Chief of Test and
Research Center
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
chabinaeb@viam.ru

Elena V. Filonova –
Head of Sector
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
Filonovaev@viam.ru

Boris S. Lomberg –
Doctor of Science
Heading Researcher
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
avenol@inbox.ru

Mikhail M. Bakradze –
Doctor of Science
Deputy Chief of Laboratory
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
miklewiam@mail.ru

Abstract

Rare earth elements (lanthanides) relating to IIIb group of D.I. Mendeleyev chemical elements Periodic system microalloying influence on deformable nickel superalloy of Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb system grain boundaries and interphase borders structure is investigated. It is shown that lanthanum, praezodim, neodim, gadolinium, disproziy, holmium, lutetium adding in the alloy leads to grain boundaries and interphase borders structure change: there is additional allocation nanodimensional γ' -phases near grain boundaries and additional allocation on grain boundaries and γ/γ' borders the intermetallidny phases containing rare earth elements, which quantity for the specified lanthanides variously. Lanthanides additives influence on crystal lattices γ phases and coherent strengthening γ' -phases dimensional discrepancy parameter is established.

Keywords: nickel superalloys, phase structure, microstructure, grain boundaries, interphase borders, rare earth elements.

*

The work was financially supported by RFBR (project № 13-08-12102-ofi m)

- [illegible]

**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. Колышев

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»



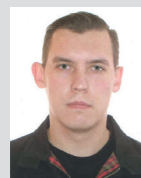
БАЛИНОВА
Юлия Александровна
кандидат технических наук,
ведущий инженер ФГУП «ВИАМ»



БАБАШОВ
Владимир Георгиевич
начальник сектора
ФГУП «ВИАМ»



МАКСИМОВ
Вячеслав Геннадьевич
ведущий инженер
ФГУП «ВИАМ»



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

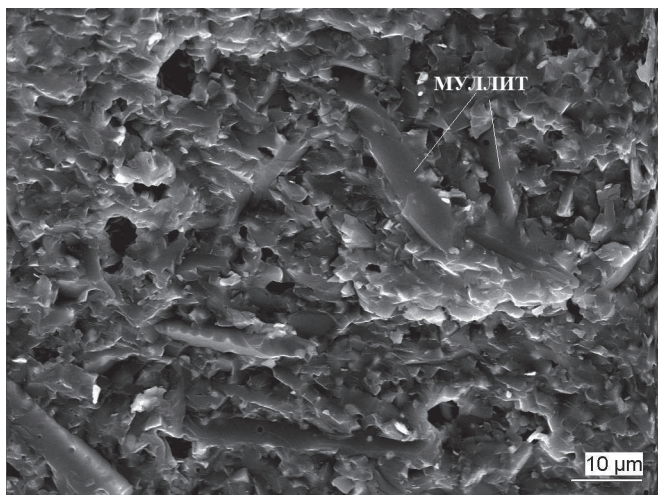


Рис. 1. Изображение структуры керамического композиционного материала «муллит-ЧСДЦ» (сканирующий электронный микроскоп, увеличение в 2000 раз).

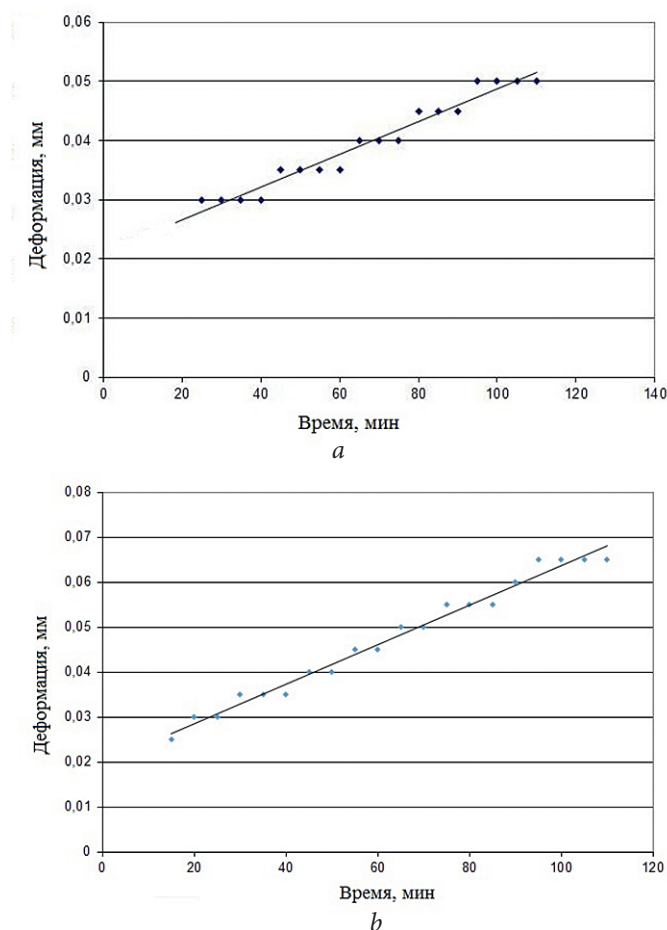


Рис. 2. Зависимость деформации материала от времени пребывания под нагрузкой: при 1200 (а) и 1250 °С (b).

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

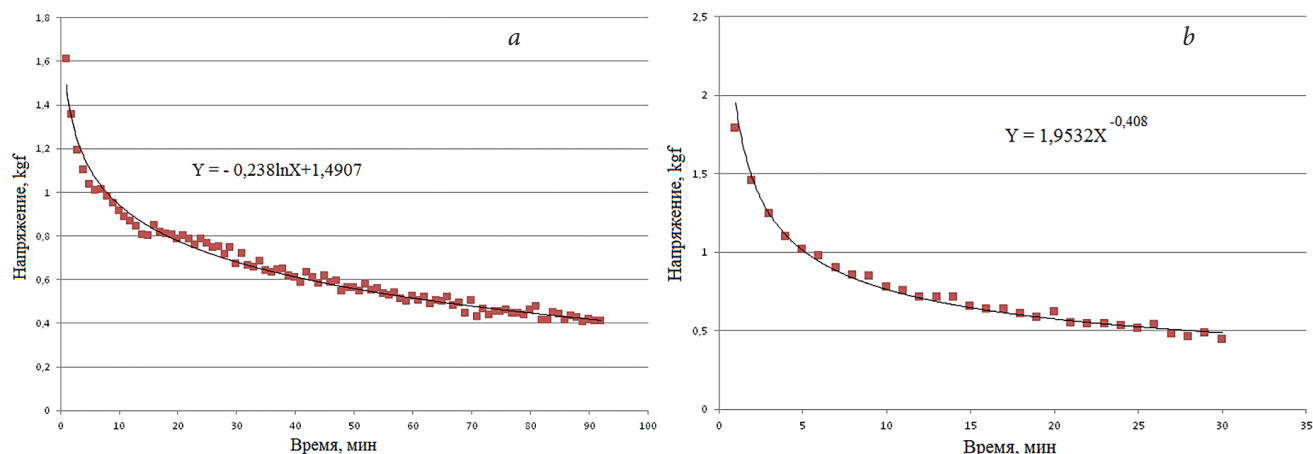


Рис. 3. Зависимость усилия изгиба образца от времени при постоянной деформации: при 1200 (а) и 300 °С (б).

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 $\nu \sim 15-20$ 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:

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

где δ – угол сдвига фазы между напряжением, возникающим в исследуемой системе, и деформацией ε этой системы (режим вынужденных колебаний); λ – 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 ,

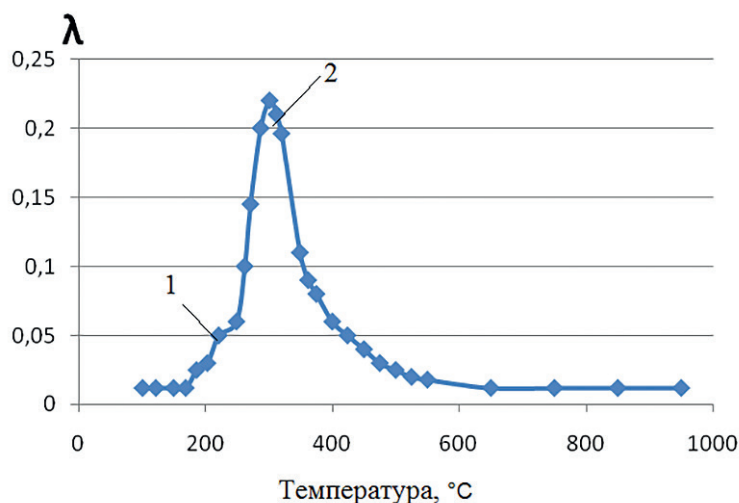


Рис. 4. Спектр внутреннего трения для композиционного материала состава «муллит-ЧСДЦ» в интервале температур 100–1000 °С; цифрами 1 и 2 обозначены максимумы.

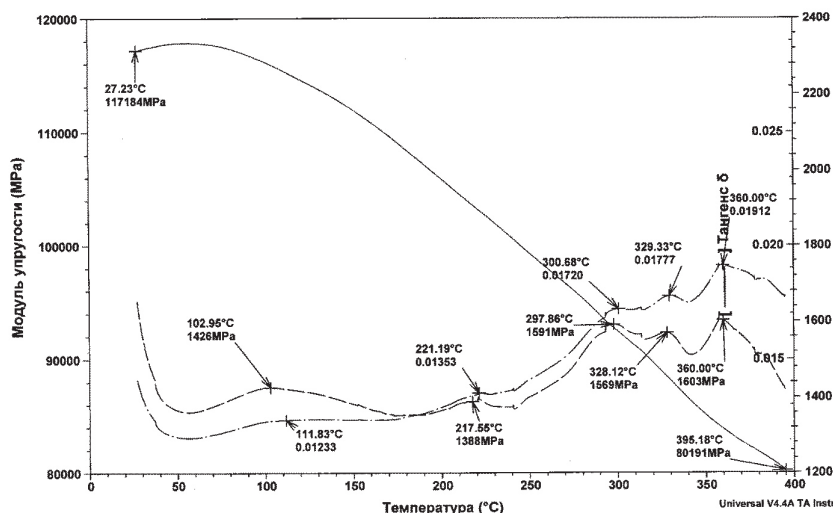


Рис. 5. Спектр внутреннего трения для материала на ЧСДЦ и композиционного материала состава «муллит-ЧСДЦ».

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	$T, ^\circ\text{C}$ (в макс. интенсив. потерь)	λ_{max}	$\nu, \text{Гц}$	Предэксп. коэф. τ_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	$T, ^\circ\text{C}$ (в макс. интенсивн. потерь)	λ_{max}	$\nu, \text{Гц}$	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. Граценков, Н.В. Исаева, С.С. Солнцев, В.Г. Севастьянов**
Стекло и керамика, 2012, № 4, 7.
3. **Е.Н. Каблов, Д.В. Граценков, Н.В. Исаева, С.С. Солнцев, 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. неорган. 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. Колышев, В.Ю. Никитина, В.Г. Максимов, В.Г. Бабашов**
Стекло и керамика, 2013, № 2, 6.

Dissipative processes investigations by means of the static and dynamic mechanical relaxation methods in polydisperse zirconia-reinforced mullite ceramics

Denis V. Grashchenkov –
PhD
Deputy Director
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
Grashchenkovdv@mail.ru

Victor A. Lomovskoy –
Professor
Doctor of Science
Head of laboratory
Institute of Physical
Chemistry and
Electrochemistry,
31 Lenninsky prospect St.,
Moscow, 119991, Russia
lomovskoy@phyche.ac.ru

Oleg V. Basargin –
Leading Engineer
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
lab29@viam.ru

Julia A. Balinova –
PhD
Leading Engineer
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
lab29@viam.ru

Vladimir G. Babashov –
Head of Sector
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
bvg1963@yandex.ru

Vyacheslav G. Maksimov –
Leading Engineer
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
lab29@viam.ru

Sergei G. Kolyshev –
2nd Class Engineer
FSUE «VIAM»
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
Ksg1988@bk.ru

Abstract

The paper considers of the creep behavior and stress relaxation of «mullite – partially stabilized zircona» composite material at middle-temperature range 1200–1300 °C. The behavior of material researched under bend loading at a constant stress and deformation at temperature range of 1200–1300 °C. The methods of a dynamic mechanical relaxation was used to research dissipative processes in the wide temperature and frequency range of the external deformation. Results show that increase test's temperature leads to increase of material's deformation at constant stress. It means that plasticity of composite is although increasing in the studied temperature range. Increase of temperature leads to decrease of storage energy in material, that means increase plasticity and dissipativity of OKM. Dissipative processes investigation by methods of a dynamic mechanical relaxation shows that ceramic material has five local structural and kinetic subsystems and one global bearing structural and kinetic subsystem making a contribution in processes of high-temperature plastic deformation. However the structural and kinetic element's type of each subsystem as well as the local dissipative processes mechanism demands further researches.

Keywords: ceramic, composite material, zirconia, mullite, creep, deformation, stress, relaxation, dissipative process, system.

* *The work was financially supported by RFBR (project N 13-08-12110-ofi_m)*

References ●

1. **E.N. Kablov**
Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies], 2012, № 5, 7 (in Russian).
2. **E.N. Kablov, D.V. Grashchenkov, N.V. Isaeva, S.S. Solntsev, V.G. Sevast'yanov**
Glass and Ceramics, 2012, **69**(3-4), 109.
3. **E.N. Kablov, D.V. Grashchenkov, N.V. Isaeva, S.S. Solntsev**
Russ. J. Gen. Chem., 2011, **81**, 986.
4. **N.M. Varrik, Yu.A. Ivakhnenko, V.G. Maksimov**
Trudy VIAM [Proceedings of VIAM], 2014, №8 (in Russian) (http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=694).
5. **A.P. Garshin, V.M. Gropyanyov, G.P. Zaitsev, S.S. Semenov**
Keramika dlya mashinostroeniya [Ceramics for mechanical engineering]. – M.: Nauchtekhlitdat, 2003, 384 pp. (in Russian).
6. **O.A. Graeve**
Ceramic and Glass Materials, 2008, 169.
7. **V.G. Sevast'yanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov**
Russ. J. Inorg. Chem., 2012, 57, 307.
8. **V.G. Maximov, O.V. Basargin, T.M. Shcheglova, V.J. Nikitina**
Trudy VIAM [Proceedings of VIAM], 2013, №6 (in Russian) (http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=41).
9. **D. Hülsenberg**
Silikat-keramiken für technische anwendungen, 2014, pp. 69–89.
10. **O.V. Basargin, T.M. Shcheglova, S.G. Kolyshev, V.Yu. Nikitina, V.G. Maksimov, V.G. Babashov**
Glass and Ceramics, 2013, **70**(1–2), 43.

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. Причем 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 м²/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 эпоксинаноккомпозита 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-CONH₂) [17]. Для изготовления концентрата УНТ-CONH₂/ 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 эпоксиаминофенольной смолой УП-610. На конечной стадии в связующее добавляли отвердитель (смесь ароматических аминов, полученных конденсацией анилина или ортохлоранилина с формальдегидом и бензальдегидом), взятых в эквимольных соотношениях. Конечная концентрация УНТ-CONH₂ в модифицированном связующем составляло 0,55 масс. %.

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

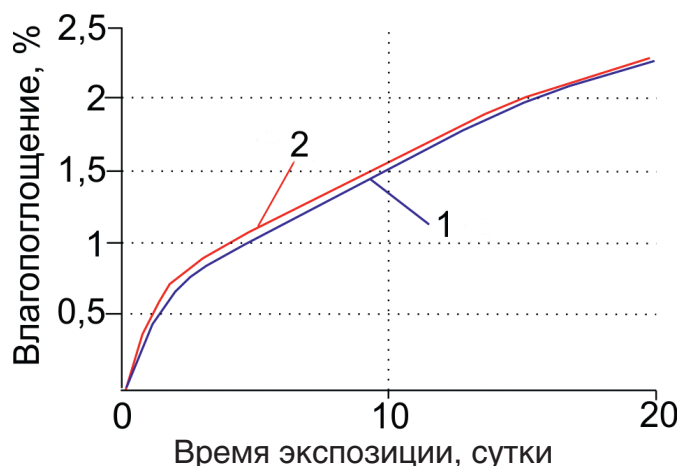


Рис. 1. Кривые сорбции влаги исходным (1) и модифицированным (2) связующими.

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 теплового влажного климата на образцы нанокompозитов и ПКМ проводили в автоматической климатической камере «Climatsexcal» EX-5411-НА при температуре 60 °С и относительной влажности $\varphi = 85\%$. 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 C 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

и модифицированного УНТ CONH_2 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 эпоксинанокомпозиата 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 °C) и низкотемпературного максимумов (140 °C), имеется еще один при 155 °C, 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 исходном и модифицированном связующих после воздействия тепла и влаги.

Как видно из приведенных данных, модификация связующего амидиро-

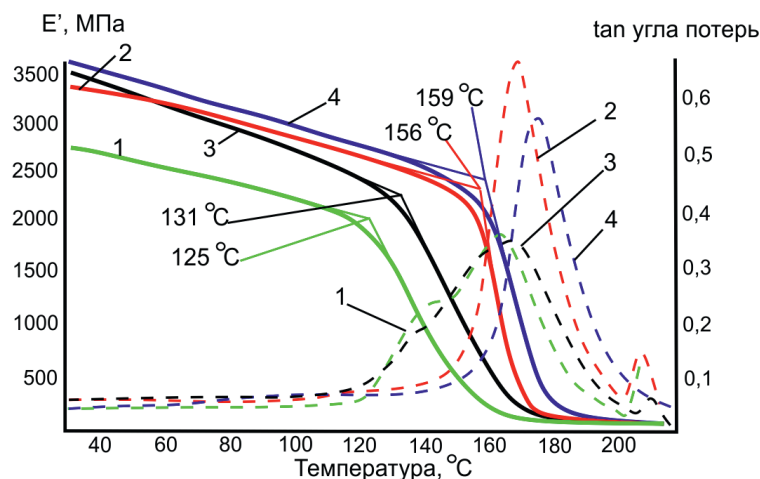


Рис. 2. Термомеханические характеристик исходного и модифицированного связующих до (кривые 4, 2 соответственно) и после воздействия факторов тепла и влаги (кривые 1, 3 соответственно).

ванными нанотрубками при исследованной концентрации УНТ CONH_2 (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 эпоксинанокомпозита 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 σ , МПа	Модуль упругости E , МПа	Стрела прогиба h , мм	Предел прочности σ , 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

Литература

1. **Е.Н. Каблов**
Авиационные материалы и технологии, 2012, № 5, 7.
2. **И.Н. Гуляев, А.Г. Гуляева, А.Е. Раскутин, М.Ю. Федотов, К.В. Сорокин**
Труды ВИАМ, 2013, № 4 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/30.pdf>).
3. **Г.М. Гуляев, Е.Н. Каблов, В.М. Алексакин**
Рос. хим. журн., 2010, LIV, № 1, 5.
4. **Л.А. Дементьева, А.А. Сереженков, Н.Ф. Лукина, К.Е. Куцевич**
Труды ВИАМ, 2014, № 8, ст. 06 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/697.pdf>).
5. **В.Н. Кириллов, Н.С. Кавун, В.П. Ракинина, И.С. Деев, Т.Э. Топунова, В.А. Ефимов, П.Ю. Мазаев**
Пластические массы, 2008, № 9, 14.
6. **В.А. Ефимов, А.К. Шведкова, Т.Г. Коренькова, В.Н. Кириллов**
Труды ВИАМ, 2013, № 1, ст. 05 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/5.pdf>).
7. **Ю.М. Ваниров, В.Н. Кириллов, В.В. Кривонос**
Сб. докл. VI Науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон-2006» (Геленджик, 6–10 сентября, 2006). – М.: ЦАГИ, 2006, с. 103–108.
8. **В.Н. Кириллов, В.А. Ефимов, А.К. Шведкова, Е.В. Николаев**
Авиационные материалы и технологии, 2011, № 4, 41.
9. **В.Н. Кириллов, О.В. Старцев, В.А. Ефимов**
Авиационные материалы и технологии, 2012, № 5, 412.
10. **Е.Н. Каблов, И.С. Деев, В.А. Ефимов, Н.С. Кавун, Л.П. Кобец, Е.Ф. Никишин**
Сб. докл. VII Науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон-2008» (Геленджик, 5–6 сентября, 2008), ч. 1. – М.: ЦАГИ, 2008, с. 279–286.
11. **А.С. Фролов, С.В. Панин**
Труды ВИАМ, 2014, № 7, ст. 08 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/687.pdf>).
12. **В.Н. Кириллов, В.А. Ефимов, А.К. Шведкова**
Пластические массы, 2012, № 2, 3.
13. **В.Н. Кириллов, П.С. Мараховский, А.В. Зуев, А.К. Шведкова**
Материаловедение, 2013, № 8, 8.
14. **Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов**
Письма в ЖТФ, 2010, 36, № 19, 8.
15. **Е.Н. Каблов, С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков**
Российские нанотехнологии, 2013, 8, № 3–4, 24.
16. **Р.В. Акатенков, С.В. Кондрашов, А.С. Фокин, П.С. Мараховский**
Авиационные материалы и технологии, 2011, № 2, 31.
17. **И.В. Аносова, С.Ю. Горский, Т.П. Дьячкова, А.В. Мележик, С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев**
Известия вузов. Химия и химическая технология, 2013, 56, № 5, 82.
18. **С.В. Кондрашов, В.П. Грачев, Р.В. Акатенков, В.М. Алексакин, И.С. Деев, И.В. Аношкин, Э.Г. Раков, В.И. Иржак**
Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2014, 56, № 3, 316.

English

Influence of epoxynanocomposites structure with carbon nanotubes on the moisture sorption-desorption processes

Stanislav V. Kondrashov –
PhD
Deputy Head of Laboratory
FSUE «VIAM»,
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
stasru_59@mail.ru

Gleb Y. Yurkov –
Associate Professor
Doctor of Science
Chief Researcher
FSUE «VIAM»,
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
glass627@viam.ru

Yulia I. Merkulova –
2nd Class Engineer
FSUE «VIAM»,
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
2638565@mail.ru

Petr S. Marakhovskii –
1st Class Engineer
FSUE «VIAM»,
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
petrbmstu@mail.ru

Alevtina K. Shedkova –
Leading Engineer
FSUE «VIAM»,
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
ashved@yandex.ru

Abstract

The influence of moisture absorption on the thermal and mechanical properties of epoxynanocomposites with carbon nanotubes was investigated. It was found that at the almost equal sorption capacity of the modified and the original samples, the effect of moisture affected the change of thermal and physical and mechanical properties of epoxynanocomposites to a lesser extent.

Keywords: carbon nanotubes, aging of materials, epoxynanocomposites, thermomechanical properties.

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. Gunyaeva, 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. Gunyaev, 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. Vanirov, V.N. Kirilov, V.V. Krivonos**
In VI Scientific conference on hydroaviation "Gidroviasalon 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 «Gidroviasalon 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 tehnichekskoi 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.

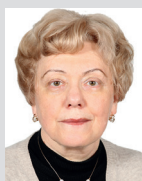
Ключевые слова: термостойкая эмаль, кремнийорганический блоксополимер, термоокислительная устойчивость, покрытие, холодная сушка.

★

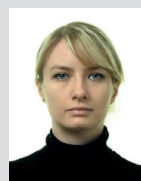
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12091-офи_м)



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



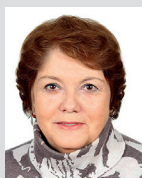
КИТАЕВА
Наталья Сергеевна
ведущий инженер
ФГУП «ВИАМ»



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, нагревающейся 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 °C [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 α , ω – 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 12Х18Н10Т 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 предколонок 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 кремний-органических блоксополимеров при температуре 200 °С определяли на полимеризационной плитке.

Массовую долю нелетучих веществ в эмалях определяли по методике, приведенной в работе [17], при температуре $(120.0 \pm 2.0)^\circ\text{C}$.

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].

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 термogravиметрический 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-

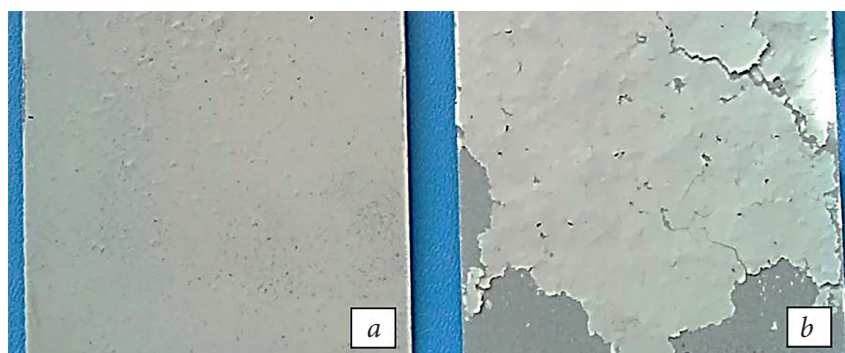


Рис. 1. Фотографии покрытий после термостарения при температуре 1050 °С в течение 5 мин: 1 – Э-5; 2 – Э-6.

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

Шифр эмали	Толщина Пк, мкм	Время экспозиции, сутки				
		6	7	10	13	60
Э-7	40–45	Без из-менений	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 из-менений	Точки вспучи- вания на 10% поверхности	Точки вспучи- вания на 10% поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности	Заметные точки вспучивания по всей поверхности

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. Калинская, 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, № S, 315.
12. **И.Ф. Давыдова, Н.С. Кавун**
Авиационные материалы и технологии, 2012, № S, 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. **K. Jalili, F. Abbasi, S.S. Jskoe, Z. Alinejad, J. Mech. Behav. Biomed.**, 2009, **2**, 534.
31. **M. Shivashankar, B.K. Mandal,**
Int. J. Pharm. Pharm. Sci., 2012, **4**, 1.
32. **Н.С. Кутаева, 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.

|||||

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

Eduard K. Kondrashov –
Professor, Doctor of Science
Chief Researcher
FSUE «VIAM»,
17 Radio St. , Moscow,
105005, Russia
admin@viam.ru

Natalia S. Kitaeva –
Leading Engineer
FSUE «VIAM»,
17 Radio St. , Moscow,
105005, Russia
kitaevans@viam.ru

Nina E. Malova –
Head of Sector
FSUE «VIAM»,
17 Radio St. , Moscow,
105005, Russia
admin@viam.ru

Aleksandra A. Novikova –
Engineer
FSUE «VIAM»,
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
l9lka@mail.ru

Sergey A. Ponomarenko –
PhD, Senior Researcher
FSUE «VIAM»,
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
ponomarenkosa@viam.ru

Ilya A. Fedosov –
Head of Production Unit Group
SSC RF «GNiChTEOS»
38 Entuziastov Shosse,
Moscow, 111123, Russia
Fedos-rybak62@mail.ru

Yuliya M. Shiryakina –
PhD, Head of Sector
FSUE «VIAM»,
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
shiryakinaym@viam.ru

Alexey A. Shimkin –
PhD, Senior Researcher
FSUE «VIAM»,
17 Radio St., Moscow,
105005, Russia
shimkinaa@viam.ru

Aleksandr V. Apalkov –
Deputy Head of Production Unit Group
SSC RF «GNiChTEOS»
38 Entuziastov Shosse,
Moscow, 111123, Russia
apalaleks@yandex.ru

Abstract

The authors investigated a possibility of creation of quick-drying coatings of cold curing on working temperatures to 1000 °C by chemical modification of polymethylphenylsiloxanes with branched structure. The studied complex of properties of experimental polymethylphenylsiloxane coatings has included such parameters as the thermal stability, physic-mechanical and protective properties, moisture resistance, resistance to fuels and greases. The received experimental coatings have characterized by physic-mechanical properties at level of serial organic silicon coatings (durability at blow of 50 J/cm, durability at a bend of 1–3 mm, adhesion – 1 point) and high thermal stability in conditions of thermal aging at the temperatures up to 1050 °C. The results of investigation confirm that chemical modification of polymethylphenylsiloxanes with branched structure, possessing the maximum thermal stability, by linear polysiloxane oligomers allows to reduce the rigidity inherent a branched polysiloxanes, and to prevent it's cracking and decreasing of protective properties of coatings on its basis while high temperatures exposition, without reducing its thermal stability.

Keywords: thermal resistant enamel, organosilicone block copolymer, thermal-oxidative stability, coating, room temperature curing.

* *The work was financially supported by RFBR (project N 13-03-12091-ofi_m)*

References

1. **R.J. Asaro, B. Lattimer, C. Lattimer, G. Steele** Composites. Part A, 2009, **40**, 11.
2. **J.-Z. Liang** Composites. Part B, 2013, **51**, 224.
3. **L.V. Semenova, A.A. Kozlova** Trudy VIAM [Proceedings of VIAM], 2013, No. 4 (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/28.pdf>) (in Russian).
4. **V.A. Kuznetsova, L.V. Semenova, E.K. Kondrashov, T.A. Lebedeva** Trudy VIAM [Proceedings of VIAM], 2013, No. 8, (<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/125.pdf>) (in Russian).
5. **Pat. RU 2467042**, 2012.
6. **W. Brachaczek** Prog. Org. Coat., 2014, **77**, 609.
7. **A.Y. Kondratenko, T.A. Golubkova** Konstr. Kompoz. Mater. [Constr. Compos. Mater.], 2009, No. 2, 24 (in Russian).
8. **V.A. Zorin** Konstr. Kompoz. Mater. [Constr. Compos. Mater.], 2011, No. 4, 44 (in Russian).
9. **N.E. Uvarova, D.V. Grashchenkov, N.V. Isaeva, L.A. Orlova, P.D. Sarkisov** Aviatsionnye materialy i tekhnologii [Aviation materials and technologies], 2010, No. 1, 16 (in Russian).
10. **T.V. Kalinskaya, A.S. Drinberg, E.F. Itsko** Nanotekhnologii. Primenenie v industrii pokrytiy [Nanotechnologies. Application in coating industry], Moscow, LKM-press, 2011, 184 pp.
11. **L.V. Semenova, N.E. Malova, V.A. Kuznetsova, A.A. Pozhoga** Aviatsionnye materialy i tekhnologii: Yubileinyi nauchno-tekhnicheskii sbornik [Aviation materials and Technologies: Anniversary Scientific and Technical Coll.], Moscow, VIAM, 2012, pp. 315–327 (in Russian).
12. **I.F. Davydova, N.S. Kavun** Aviatsionnye materialy i tekhnologii: Yubileinyi nauchno-tekhnicheskii sbornik [Aviation materials and Technologies: Anniversary Scientific and Technical Coll.], Moscow, VIAM, 2012, pp. 253–260 (in Russian).
13. **P. Boehm, V. Mondeshki, H. Frey** Macromol. Rapid Commun., 2012, **33**, 1861.
14. **S.A. Ponomarenko, N.S. Kitaeva, Yu.M. Shiryakina, A.V. Apal'cov** Zhurn. Prikl. Khimii [Russ. J. Appl. Chem.], 2014, **87**, 217.
15. **State Standard 29127-91** (ISO 7111-87) Plastic. Thermogravimetric analysis of polymers. Method of scanning in temperature, Moscow, Standarts Publ. House, 2004, 7 pp. (in Russian).
16. **ISO 11358:1997** Plastics. Thermogravimetry (TG) of polymers. General principles, International Org. for Standardization, Swiss, 1997, 10 pp.
17. **State Standard 31939-2012** (ISO 3251:2008, MOD) Paints and varnishes. Definition of mass fraction volatiles, Moscow, Standartinform Publ., 2014, 12 pp. (in Russian).
18. **State Standard 31973-2013** (ISO 1524:2000, MOD) Paints and varnishes. Method of chafing degree definition, Moscow, Standartinform Publ., 2014, 11 pp. (in Russian).
19. **State Standard R 53007-2008** (ISO 6272-1:2002, ISO 6272-2:2002) Paints and varnishes. A test method of fast deformation (durability at blow), Moscow, Standartinform Publ., 2009, 12 pp. (in Russian).
20. **State Standard 31974-2012** (ISO 1519:2011, MOD) Paints and varnishes. A method of determination of durability at a bend round a cylindrical core, Moscow, Standartinform Publ., 2014, 14 pp. (in Russian).
21. **State Standard 15140-78** Paints and varnishes. Methods of adhesion determination, Moscow, Standartinform Publ., 2009, 10 pp. (in Russian).
22. **OST 6-10-422-78** Paints and varnishes. Coatings test methods of heat resistance and resistance to influence of variable temperatures, Moscow, GIPI «LKP» Publ., 1978, 5 pp. (in Russian).
23. **State Standard 9.913-90** Uniform system of protection against corrosion and aging. Aluminum, magnesium and their alloys. Methods of the accelerated corrosion tests, Moscow, Standarts Publ., 1987, 15 pp. (in Russian).
24. **State Standard 4233-77** Reactants. Sodium chloride. Specifications, Moscow, Standartinform Publ., 2008, 19 pp. (in Russian).
25. **State Standard 9.403-80** Uniform system from protection and corrosion. Paint and varnish coverings. Test methods of the resistance to static influence of liquids, Moscow, Standarts Publ. House., 2002, 7 pp. (in Russian).
26. **ISO 1518:1992** Varnishes and paints. Determination method of resistance to a scratching, Internftional Org. for Standardization, Swiss, 1992, 12 pp.
27. **E.N. Kablov** Aviatsionnye materialy i tekhnologii: Yubileinyi nauchno-tekhnicheskii sbornik [Aviation materials and Technologies: Anniversary Scientific and Technical Coll.], Moscow, VIAM, 2012, pp. 7–17 (in Russian).
28. **E.N. Kablov** Vestnik Rossiyskoy akademii nauk [Herald of the Russian Academy of Science], 2012, **82**, 158.
29. **E.N. Kablov** Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva [Russ. Chem. J.], 2010, **LIV**, No. 1, 3 (in Russian).
30. **K. Jalili, F. Abbasi, S.S. Jscoe, Z. Alinejad, J. Mech.** Behav. Biomed., 2009, 2, 534.
31. **M. Shivashankar, B.K. Mandal** Int. J. Pharm. Pharm. Sci., 2012, **4**, 1.
32. **N.S. Kitaeva, E.K. Kondrashov, Yu.M. Shiryakina, S.A. Ponomarenko, A.A. Shimkin, A.A. Novikova, A.V. Apal'cov, I.A. Fedosov** Trudy 6 Vserossiyskoy Karginskoy konferentsii «Polimery-2014» [6th All-russian Conference in memory V.A. Kargin «Polymers-2014»], Moscow, 2014, V. II, p. 922.
33. **E.K. Kondrashov** Aviats. Mater. Tekhnol., Ser. Lakokrasochnye materialy i pokrytiya [Aviation materials and Technologies: Ser. Paintings and coatings], 2003, pp. 36-40 (in Russian).
34. **S.Z. Roginskii** Elektronnye yavleniya v geterogennom katalize [The electronic phenomena in heterogeneous catalysis]. – Moscow, Nauka, 1975, 231 pp.

Подписано в печать 25.03.2015.

Формат 60 х 90 1/8.

Печ. л. 9. Тираж 300 экз.

Печать ЗАО «Линия График Кострома»

156019, г. Кострома,

ул. Петра Щербины, д. 9а