



ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 11 (117) ноябрь 2022

Учредитель периодического издания:

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор:

Каблов Е.Н. академик РАН, профессор

Заместитель председателя совета – заместитель главного редактора:

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

Члены совета:

Гейкин В.А. докт. техн. наук, профессор (АО «ОДК»)

Демонис И.М. канд. техн. наук

Кокорин В.Н. докт. техн. наук, профессор (Ульяновский государственный технический университет)

Кондрашов С.В. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Лаптев А.Б. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Леонтьев Л.И. академик РАН, профессор (РАН)

Ночовная Н.А. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Пенязьков О.Г. академик НАН Беларуси, профессор (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, Беларусь)

Райтер Г. докт. наук (ALD Vacuum Technologies GmbH, Германия)

Старцев В.О. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Стороженко П.А. чл.-корр. РАН, профессор (АО «ГНИИХТЭОС»)

Тимофеев А.Н. докт. техн. наук (ОАО «Композит»)

Аграфенина Е.А. ответственный секретарь (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Издатель: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакция:

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

Адрес редакции:

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Тел.: +7 (499) 263-89-50, +7 (499) 263-87-37; факс: +7 (499) 267-86-09;
e-mail: admin@viam.ru; сайт: <http://viam-works.ru>

Свидетельство о регистрации средства массовой информации Эл № ФС77-82678 от 27.01.2022 г.

Распространяется бесплатно посредством информационно-телекоммуникационной сети Интернет.

Журнал включен в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук.

Журнал входит в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Журнал входит в Международную ассоциацию издателей (PILA – Publishers International Linking Association) и участвует в проекте CrossRef.

Всем статьям, публикуемым в журнале, присваиваются индексы DOI (Digital Object Identifier).

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

ТРУДЫ ВИАМ TRUDY VIAM

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

СОДЕРЖАНИЕ

Жаропрочные сплавы и стали

Севальнев Г.С., Дружинина М.Э., Дульнев К.В., Мосолов А.Н., Фомина Л.П., Чирков И.А. Повышение триботехнических характеристик бериллийсодержащей стали ВНС32-ВИ путем модификации поверхности

Легкие сплавы

Антипов К.В., Оглодкова Ю.С., Курынецев С.В., Сафиуллин Э.И. Исследование влияния режимов термической обработки на структуру и свойства листов из алюминий-литиевого сплава В-1469

Макушина М.А., Кочетков А.С., Виноградов И.Д. Статистическая оценка однородности химического состава слитков вакуумно-дугового переплава из экономнолегированного титанового сплава ВТ40Л

Уридия З.П., Токарев М.С., Леонов А.А., Трофимов Н.В. Тенденции развития современных технологий изготовления и методы усовершенствования свойств поверхности магниевых сплавов (обзор)

Полимерные материалы

Кулагина Г.С., Кан А.Ч., Железина Г.Ф., Левакова Н.М. Антифрикционные материалы на основе полимерных волокон

Композиционные материалы

Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Вклад фаз в намагниченность спеченных материалов Nd-Dy-Fe-Co-B

Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Горяшник Ю.С. Свойства высокотемпературных углепластиков после испытаний на грибостойкость

CONTENTS

Heat-resistant alloys and steels

Sevalnev G.S., Druzhinina M.E., Dulnev K.V., Mosolov A.N., Fomina L.P., Chirkov I.A. Improvement of the tribotechnical characteristics of beryllium-containing steel VNS32-VI by surface modification

Light-metal alloys

Antipov K.V., Oglochkova Yu.S., Kuryntsev S.V., Safiullin E.I. Investigation of the influence of heat treatment modes on the structure and properties of sheets of aluminum-lithium alloy V-1469

Makushina M.A., Kochetkov A.S., Vinogradov I.D. Statistical evaluation of the homogeneity of the chemical composition of vacuum-arc remelting ingots from economic alloy titanium VT40L

Uridiya Z.P., Tokarev M.S., Leonov A.A., Trofimov N.V. Trends in the development of modern manufacturing technologies and methods for improving the surface properties of magnesium alloys (review)

Polymer materials

Kulagina G.S., Kan A.Ch., Zhelezina G.F., Levakova N.M. Antifriction materials based on polymer fibers

Composite materials

Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. The contribution of phases to the magnetization of sintered materials Nd-Dy-Fe-Co-B

Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Goryashnik Yu.S. Properties of high-temperature carbon fiber reinforced plastics after tests for fungus resistance

Славин А.В., Донецкий К.И., Хрульков А.В. 81
Перспективы применения полимерных
композиционных материалов в авиаци-
онных конструкциях в 2025–2035 гг.
(обзор)

Slavin A.V., Donetskii K.I., Khrulkov A.V.
Prospects for the use of polymer compo-
site materials in aircraft structures in 2025–
2035 (review)

**Защитные и функциональные
покрытия**

**Protective and functional
coatings**

Кузнецова В.А., Емельянов В.В., Марчен- 93
ко С.А., Куршев Е.В. Влияние состава
бесхроматной быстросохнущей грун-
товки на структуру и свойства защитно-
го покрытия

Kuznetsova V.A., Yemelyanov V.V., Marchen-
ko S.A., Kurshev E.V. Influence of recipe of
chromate-free quick-drying primer on
structure and properties of protective
coating

Толмачев Я.В., Кравченко Д.В., Козлов И.А., 103
Герасимов М.В., Никифоров А.А. Особен-
ности развития и использования метода
гальванопластики применительно к ни-
келю и его сплавам (обзор)

Tolmachev J.V., Kravchenko D.V., Kozlov I.A.,
Gerasimov M.V., Nikiforov A.A. Peculiarities
of the development and use of the electro-
forming method for nickel and its alloys
(review)

Испытания материалов

Material tests

Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Пет- 119
ров П.С. Сличение стандартных образцов
никелевых сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 ме-
тодом рентгенофлуоресцентного анализа

Dvoretzky R.M., Karachevtsev F.N., Petrov P.S.
Comparisons of the nickel alloys VZh172
and VZhL21 reference materials using the
x-ray fluorescence analysis method

Велигодский И.М., Коваль Т.В., Курносов А.О., 134
Мараховский П.С. Исследование климати-
ческой стойкости образцов стеклопла-
стика после натурной экспозиции в раз-
личных климатических зонах

Veligodskiy I.M., Koval T.V., Kurnosov A.O.,
Marakhovskiy P.S. Study of resistance of
glass fiber reinforced plastic to natural
weathering in different climatic conditions

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-3-15

ПОВЫШЕНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ ВНС32-ВИ ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

Г.С. Севальнев¹, М.Э. Дружинина¹, К.В. Дульнев¹, А.Н. Мосолов¹, Л.П. Фомина², И.А. Чирков²

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия; bauman@bmstu.ru

Аннотация. Проведено исследование микроструктуры, твердости и триботехнических характеристик бериллийсодержащей стали ВНС32-ВИ после упрочняющей термической обработки и заключительного ионного азотирования. Установлено, что микроструктура образцов, обработанных по различным режимам, практически не отличается, а толщина диффузионного слоя составляет 100 мкм. Исследование распределения легирующих элементов показало, что в поверхности преобладают Cr, Mo и Nb, имеющие высокое сродство к азоту. Лучшими триботехническими свойствами обладали образцы, для которых процесс дисперсионного твердения совмещался с заключительным ионным азотированием.

Ключевые слова: бериллий, бериллийсодержащая сталь, твердость, износостойкость, коэффициент трения, δ -феррит

Для цитирования: Севальнев Г.С., Дружинина М.Э., Дульнев К.В., Мосолов А.Н., Фомина Л.П., Чирков И.А. Повышение триботехнических характеристик бериллийсодержащей стали ВНС32-ВИ путем модификации поверхности // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-3-15.

Scientific article

IMPROVEMENT OF THE TRIBOTECHNICAL CHARACTERISTICS OF BERYLLIUM-CONTAINING STEEL VNS32-VI BY SURFACE MODIFICATION

G.S. Sevalnev¹, M.E. Druzhinina¹, K.V. Dulnev¹, A.N. Mosolov¹, L.P. Fomina², I.A. Chirkov²

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

²Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Bauman Moscow State Technical University (National Research University of Technology)», Moscow, Russia; bauman@bmstu.ru

Abstract. Microstructure, hardness and tribotechnical characteristics of beryllium-containing steel VNS32-VI were studied after strengthening heat treatment and final ion nitriding. It was found that the microstructure of samples processed according to various methods does not differ, and the thickness of the diffusion layer is 100 μm . The alloying element distribution study showed that the surface was dominated by Cr, Mo and Nb having a high affinity for nitrogen. The best tribotechnical properties were possessed by samples for which the dispersion hardening process was combined with final ion nitriding.

Keywords: beryllium, beryllium-containing steel, hardness, wear resistance, friction coefficient, δ -ferrite

For citation: Sevalnev G.S., Druzhinina M.E., Dulnev K.V., Mosolov A.N., Fomina L.P., Chirkov I.A. Improvement of the tribotechnical characteristics of beryllium-containing steel VNS32-VI by surface modification. Trudy VIAM, 2022, no. 11 (117), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-3-15.

Введение

В современном машиностроении все чаще возникает проблема высокого трения и износа в результате контакта деталей машин, надежность и ресурс работы которых зависят от характеристик применяемых материалов. Для работы в таких системах материалы должны обладать высокими показателями твердости, прочности, контактной выносливости, устойчивости к воздействию различных коррозионных сред. Повышение триботехнических характеристик материалов, используемых в узлах трения, является одной из важнейших задач, решение которой чаще всего реализуется путем подбора режимов термической обработки или создания модифицированного слоя повышенной твердости методами химико-термической обработки.

В рамках «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» наиболее перспективными материалами, эксплуатируемыми в тяжелонагруженных условиях, являются высокопрочные комплексно-легированные стали [1–5]. Особое место среди данных материалов занимают стали, формирование прочностных свойств которых происходит за счет механизма дисперсионного твердения, что позволяет достичь их высоких значений. Коррозионностойкая дисперсионно-твердеющая сталь марки 32X13H6K3M2БДЛТ-ВИ (ВНС32-ВИ) имеет развитую систему легирования, включающую бериллий, а также сильные карбидообразующие элементы, такие как хром, титан, молибден и ниобий, наличие которых обеспечивает высокие механические свойства благодаря образованию мелкодисперсных включений (карбидов и NiBe). Бериллийсодержащая сталь марки ВНС32-ВИ предназначена для производства прецизионных, износостойких деталей высокой прочности, которые подвергаются воздействию трения и износа в узлах авиационной техники, оборудовании химического и энергетического машиностроения [6–12].

Из-за высокого содержания углерода и карбидообразующих элементов, а также элементов, приводящих к реализации механизма дисперсионного твердения, сталь марки ВНС32-ВИ после полного цикла упрочняющей термической обработки обладает высокой хрупкостью и удовлетворительной коррозионной стойкостью, что может негативно влиять на эксплуатацию изделий при интенсивном изнашивании в условиях экстремальных нагрузок и коррозионно-активных сред [13]. Снижение негативного влияния воздействия эксплуатационных факторов возможно путем модификации поверхности с использованием механизмов изменения ее структуры методами механического воздействия или химического состава путем химико-термической обработки.

Наиболее перспективными методами для упрочнения поверхности деталей в авиационном машиностроении являются вакуумные процессы химико-термической обработки, такие как цементация и азотирование. Вакуумная цементация обеспечивает равномерное насыщение углеродом сталей аналогичной системы легирования, что приводит не только к повышению твердости, износостойкости и контактной выносливости, но и к увеличению скорости коррозии при работе в условиях агрессивных сред. Поверхностное насыщение сталей азотом благоприятно влияет на уровень износостойкости, контактной выносливости, а также способствует увеличению коррозионной стойкости, в том числе и для коррозионностойких сталей после дисперсионного твердения [14–19]. Помимо указанных процессов высокой эффективностью обладает процесс модификации поверхности комплексно-легированных коррозионностойких сталей с использованием бора в качестве насыщающего элемента. Диффузионное насыщение поверхности бором позволяет повысить триботехнические характеристики и коррозионную стойкость, однако заключительной обработкой для стали ВНС32-ВИ является

дисперсионное твердение при высокой температуре, что может приводить к деградации износостойкого борированного слоя. Несмотря на это, дисперсионно-твердеющая сталь ВНС32-ВИ обладает различными механизмами упрочнения при термической обработке, в том числе и закалкой на мартенситную структуру с достаточным уровнем твердости без реализации механизма дисперсионного твердения, что предположительно позволит обеспечить достаточную вязкость сердцевины при высокой износостойкости, твердости и коррозионной стойкости борированного слоя.

Процесс азотирования связан с рядом технологических трудностей, возникающих на стадии заключительной обработки коррозионностойких сталей. Из-за высокого содержания хрома азотирование в тлеющем разряде может приводить к формированию охрупчивающей нитридной сетки, снижающей коррозионную стойкость изделия и приводящей к отслаиванию поверхностного слоя. Для достижения больших толщин диффузионных слоев при азотировании требуется высокая длительность технологического процесса в связи с относительно низкой диффузионной активностью азота в температурном интервале 400–600 °С. Тонкие диффузионные слои способны обеспечить достаточно высокую износостойкость, однако обладают низким сопротивлением ударным, изгибным и вибрационным нагрузкам.

Сталь ВНС32-ВИ упрочняется посредством закалки и последующего дисперсионного твердения и обладает высокой теплостойкостью, что позволяет использовать азотирование в технологическом процессе в качестве заключительной обработки. Однако для достижения высокого уровня механических характеристик возможно применение процессов как дисперсионного твердения, совмещенного с процессом азотирования стали, так и химико-термической обработки после полного цикла упрочняющей термической обработки. Стали различных систем легирования с упрочнением путем механизма дисперсионного твердения обрабатывают за счет различных комбинаций технологического процесса, что позволяет снижать трудоемкость и добиваться более высоких механических и триботехнических характеристик [20–22].

Цель данной работы – повышение триботехнических характеристик бериллий-содержащей стали ВНС32-ВИ путем модификации поверхности с применением азотирования в тлеющем разряде на различных этапах технологического процесса.

Материалы и методы

Объектами исследования являлись плоские цилиндрические образцы диаметром 30×5 мм из стали ВНС32-ВИ (32Х13Н6К3М2БДЛТ-ВИ) [12], полученные из горячекатаных прутков. Для изготовления прутков полученный слиток, выплавленный методом вакуумной индукционной выплавки в печи ВИАМ-2002 в Воскресенском экспериментальном технологическом центре (ВЭТЦ) НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, подвергали ковке и последующей горячей деформации методом радиально-сдвиговой деформации на стане поперечно-винтовой прокатки. Химический состав образцов соответствовал требованиям ТУ 14-1-3695–84 «Прутки горячекатаные и кованые из коррозионностойкой стали марки 32Х13Н6К3М2БДЛТ (СЭС1-ВИ, ВНС32-ВИ). Опытной промышленная партия».

Для исследования оптимального механизма структурообразования при азотировании, использовали следующие схемы упрочняющей обработки:

- классический режим, включающий полный цикл упрочняющей обработки – закалку в масле, обработку холодом (ОХ) и последующее дисперсионное твердение (ДТ) – закалка + ОХ + ДТ;
- неполный цикл, включающий закалку в масле и обработку холодом с заключительным низким отпуском с целью снятия остаточных напряжений при термической обработке – закалка + ОХ;

– полный цикл с температурой старения ниже температуры дисперсионного твердения (НДТ) на 100 °С – закалка + ОХ + НДТ.

Металлографические исследования микроструктуры после термической обработки и последующего ионного азотирования проводили с использованием металлографического оптического микроскопа Olympus GX-51 при увеличении $\times 200$.

Для выявления микроструктуры шлифы, полученные по классической методике, травили химически в реактиве Марбле (20 г сернокислой меди, 100 мл соляной кислоты, 100 мл дистиллированной воды). Анализ структуры, распределения азота и других легирующих элементов по толщине диффузионного слоя проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU8010 в режиме вторичных и обратно отраженных электронов при рабочих увеличении $\times 2500$ и ускоряющем напряжении 15 кВ. Определение химического состава и структурных составляющих осуществляли с помощью приставки для проведения микрорентгеноспектрального анализа с применением программного обеспечения AZtec.

Ионное азотирование выполняли выше температуры полного дисперсионного твердения на 20 °С в течение 12 ч. Такой выбор температуры не приводит к перестариванию и значительному разупрочнению сердцевины в условиях длительных выдержек при химико-термической обработке. Для депассивации и насыщения поверхности азотом использовали азотно-водородную смесь в соотношении элементов 15:4 соответственно.

Исследования твердости сердцевины и распределения микротвердости от поверхности к сердцевине образцов из стали ВНС32-ВИ после различных видов термической обработки и последующего ионного азотирования проводили на твердомере Durascan 20 при нагрузке 1 Н (100 г).

Сталь ВНС32-ВИ предназначена для работы в условиях фрикционного взаимодействия с другими материалами, обладающими высокой твердостью и износостойкостью. Для оценки износостойкости сформированного за счет химико-термической обработки модифицированного диффузионного слоя необходимо рассмотреть высокий уровень контактного нагружения с использованием высокотвердого материала. В связи с этим для исследования фрикционного взаимодействия при трибонагружении в условиях сухого трения скольжения пары из стали ВНС32-ВИ с высокотвердой оксидной керамикой ZrO_2 проведены испытания на изнашивание по схеме «стержень–диск», где в качестве контртела использовали минимальную площадь контактной поверхности для реализации высоких контактных напряжений. Испытания осуществляли на трибометре Nanovea T-50. Контртелом являлся шарик диаметром 10 мм с твердостью 1400 HV. Скорость скольжения образца относительно контртела при нагрузке 10 Н составила $\sim 0,1$ м/с. Оценку характера фрикционного взаимодействия проводили по взаимному износу образца и контртела относительно начальной площади контакта, который регистрируется с помощью датчика линейного перемещения LVDT. Количественную оценку износостойкости при испытаниях на изнашивание в условиях сухого трения скольжения проводили по скорости изнашивания образца W и контртела $W_{\text{контр}}$ ($\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$). Данные величины рассчитывали по следующим формулам [23]:

$$W = sl/(PL),$$

где l – длина окружности дорожки износа, мм; s – площадь сечения канавки износа, мм^2 ; P – нагрузка, Н; L – путь трения, м;

$$W_{\text{контр}} = \Delta V_{\text{шар}}/(PL),$$

где $\Delta V_{\text{шар}}$ – износ объема поверхности контртела, мм^3 .

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

Результаты и обсуждение

Сталь марки ВНС32-ВИ (32Х13Н6К3М2БДЛТ-ВИ) содержит в химическом составе много активных нитридообразующих элементов и углерод в количестве ~0,3 % (по массе), упрочняется за счет механизма дисперсионного твердения, в результате чего идеально подходит для упрочнения методом ионного азотирования.

Микроструктура после различных режимов термической обработки и заключительного ионного азотирования состоит из диффузионного слоя толщиной ~100 мкм, мартенсита, δ -феррита и карбидов различного стехиометрического состава (рис. 1). Значительного различия микроструктур в зависимости от режима предварительной термической обработки не обнаружено.

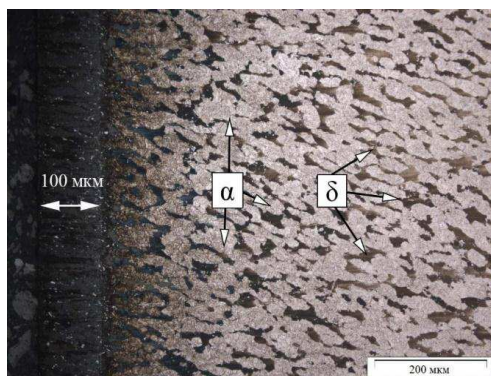


Рис. 1. Микроструктура ($\times 200$) стали ВНС32-ВИ после термической обработки и заключительного ионного азотирования

По анализу распределения микротвердости от поверхности к сердцевине установлено, что наименьшей твердостью обладает диффузионный слой, полученный после классической обработки, включающей закалку, обработку холодом и заключительное дисперсионное твердение (рис. 2). Наилучшим распределением микротвердости в рамках данных исследований обладали образцы, подвергнутые полному циклу обработки с температурой старения ниже дисперсионного твердения на 100 °С.

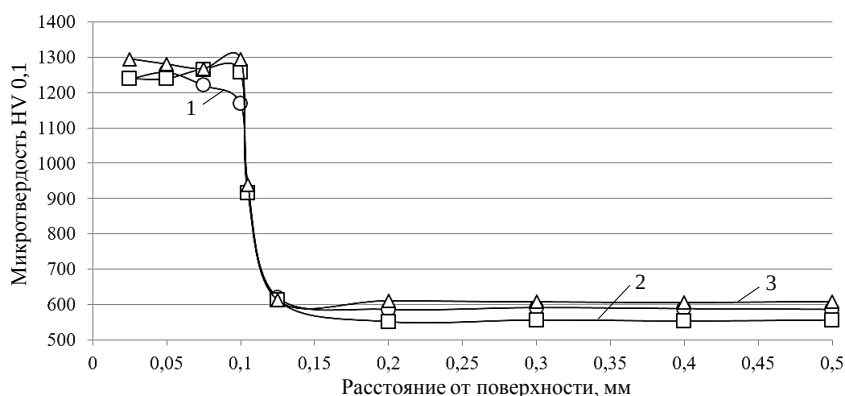


Рис. 2. Распределение микротвердости в стали ВНС32-ВИ после различных видов обработки и заключительного ионного азотирования: 1 – закалка + ОХ + ДТ; 2 – закалка + ОХ; 3 – закалка + ОХ + НДТ

Детальное исследование микроструктуры с применением электронной микроскопии позволило установить, что на некоторых образцах в диффузионном слое коррозионностойкой бериллийсодержащей стали ВНС32-ВИ формируются подповерхностные

трещины (рис. 3), что является распространенной проблемой при насыщении хромосодержащих сталей с концентрацией данного легирующего элемента $>13\%$ (по массе) [24]. Наибольшее количество дефектов поверхностного слоя обнаружено после классического режима, что может быть связано с перераспределением хрома и образованием высокой доли нитридов с дальнейшим формированием нитридной сетки и охрупчиванием диффузионного слоя.

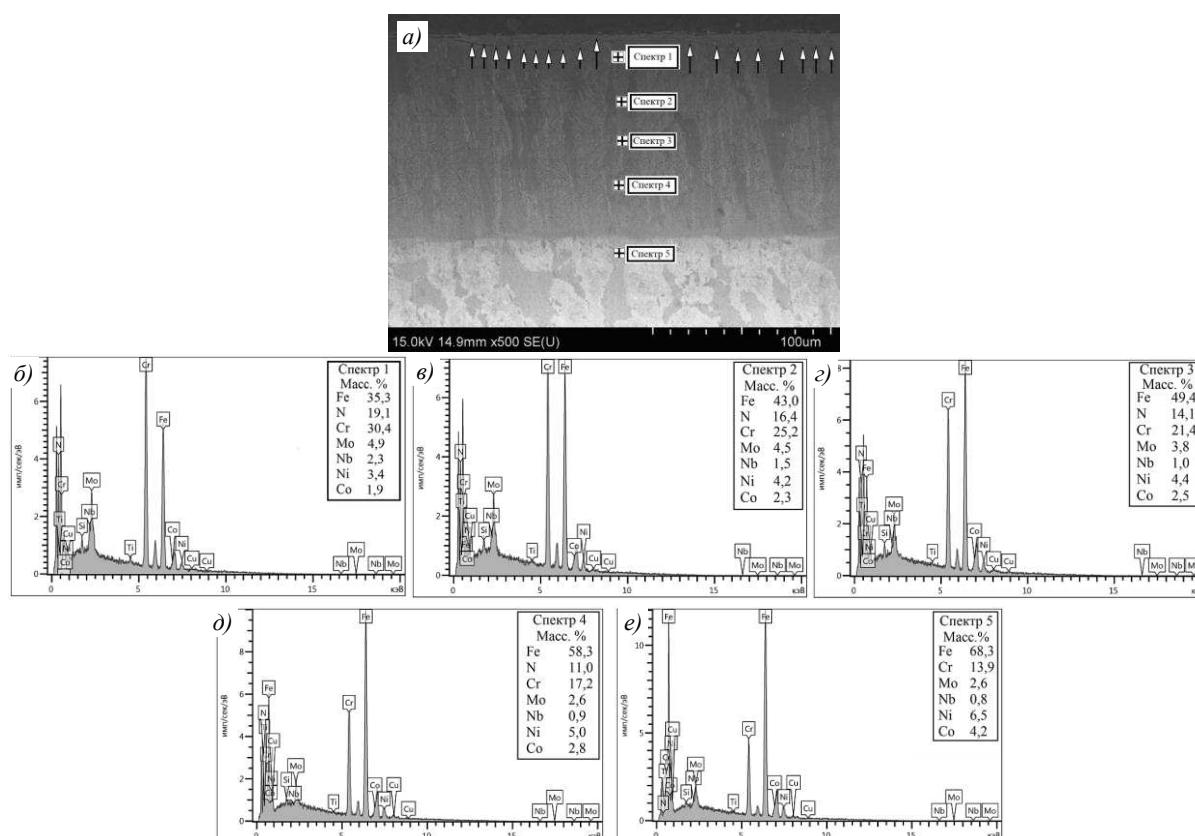


Рис. 3. Микроструктура ($a - \times 500$; стрелками указан контур микротрещины) и энергодисперсионные спектры характеристического рентгеновского излучения участков в структуре диффузионного слоя ($b-d$) и основного металла (e)

Известно, что в двухфазных сталях в структуре δ -феррита растворено больше α -стабилизирующих легирующих элементов, а также высокотемпературная модификация феррита лучше насыщается при азотировании [24–29]. В связи с тем, что в структуре стали присутствует высокое содержание δ -феррита с объемноцентрированной кубической (ОЦК) кристаллической решеткой, проведено исследование распределения легирующих элементов по толщине диффузионного слоя с применением рентгеноспектрального микроанализа. Исследование выполняли по пяти полям размером 20×40 мкм.

По результатам исследований установлено снижение концентрации азота от поверхности образца к сердцевине, что является закономерным при формировании диффузионных слоев при химико-термической обработке (рис. 3 и 4, a). Однако в поверхностном слое присутствуют завышенная концентрация легирующих элементов хрома и молибдена, стабилизирующих ОЦК-кристаллическую решетку, и низкое содержание никеля и кобальта, стабилизирующих гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, по сравнению с марочным составом (рис. 4). Такое распределение легирующих элементов может быть связано с высоким сродством Cr, Mo и Nb

к азоту, диффузионное перераспределение которых произошло в результате взаимодействия с ионизированным азотом. Анализ химического состава в сердцевине (спектр 5) показал концентрацию легирующих элементов, соответствующую марочному составу.

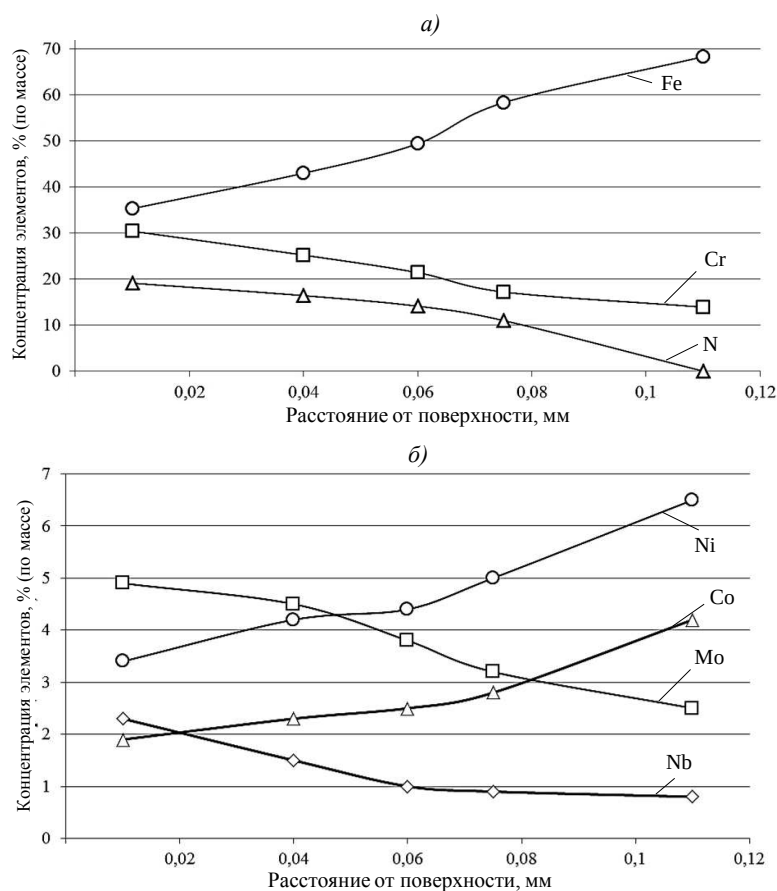


Рис. 4. Распределение железа и легирующих элементов от поверхности к сердцевине: *a* – Fe, Cr, N; *б* – Mo, Ni, Nb, Co

Результаты испытаний на изнашивание в условиях сухого трения скольжения по схеме «стержень–диск» позволили установить, что наименьшей интенсивностью изнашивания обладают образцы после закалки, обработки холодом и последующего ионного азотирования (ИА), совмещающего процесс насыщения азотом с дисперсионным твердением (рис. 5). Интенсивность изнашивания образцов, обработанных по схеме «закалка + ОХ + ИА», на 23–30 % ниже по сравнению с другими процессами. По сравнению с образцами из стали ВНС32-ВИ, упрочненными по стандартной технологии [13], включающей закалку, обработку холодом и низкий отпуск, интенсивность изнашивания образцов после всех комбинаций процессов, включающих ионное азотирование, ниже в 2–2,8 раз.

Образцы, обработанные по схеме «закалка + ОХ + ДТ + ИА», обладали наименьшей износостойкостью. При исследовании кинетики изменения коэффициента сухого трения скольжения в процессе испытания зафиксирована высокая амплитуда колебаний коэффициента трения (μ) – от 0,64 до 1,00 (рис. 6), что может свидетельствовать о постоянном выкрашивании диффузионного слоя при контактом взаимодействии поверхностей трения с последующим попаданием продуктов износа в зону контакта. Детальное исследование диффузионного слоя с применением электронной

микроскопии подтвердило выдвинутое предположение – в структуре слоя по всему объему обнаружены микротрещины (рис. 7).

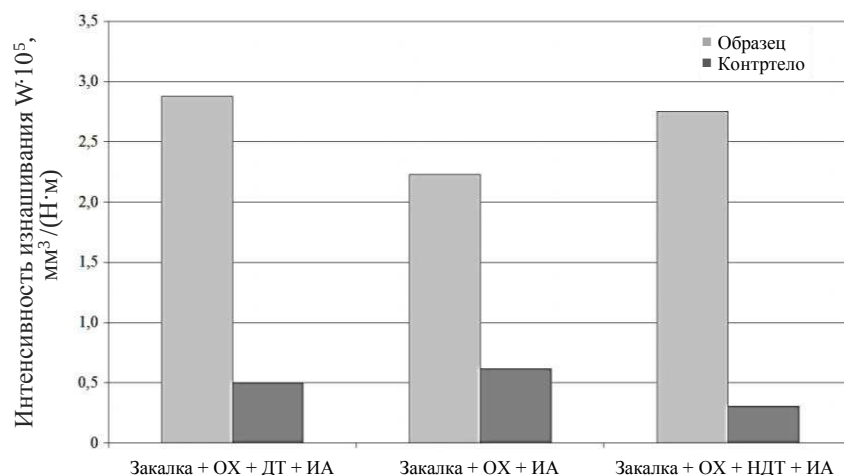


Рис. 5. Интенсивность изнашивания образцов из стали ВНС32-ВИ после различных обработок и испытаний на изнашивание в условиях сухого трения скольжения в паре трения с контртелами из высокотвердой оксидной керамики ZrO_2

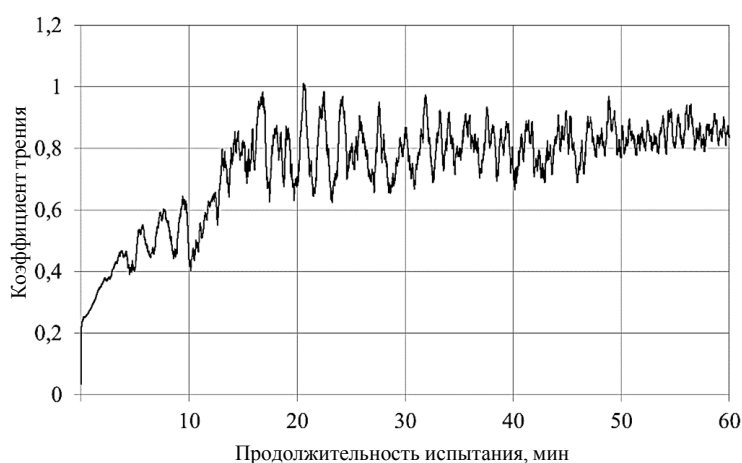


Рис. 6. Кинетика изменения коэффициента сухого трения скольжения образцов из стали ВНС32-ВИ, обработанных по схеме «закалка + ОХ + ДТ + ИА»

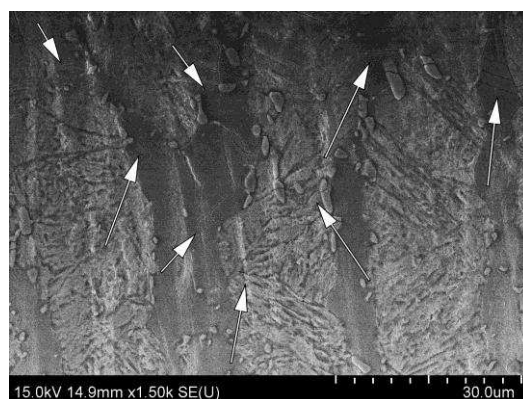


Рис. 7. Микроструктура диффузионного слоя образцов, обработанных по схеме «закалка + ОХ + ДТ + ИА» (стрелками показаны микротрещины)

Образцы после полного цикла обработки с неполным дисперсионным твердением обладали менее хрупким диффузионным слоем и более стабильным коэффициентом трения, среднее значение которого на участке стационарного режима трения (после 20 мин испытания) составило $\mu = 0,75$ (рис. 8). Время приработки с выходом на стационарный режим трения образцов после обработок с неполным и полным дисперсионным твердением в среднем составило ~ 19 мин.

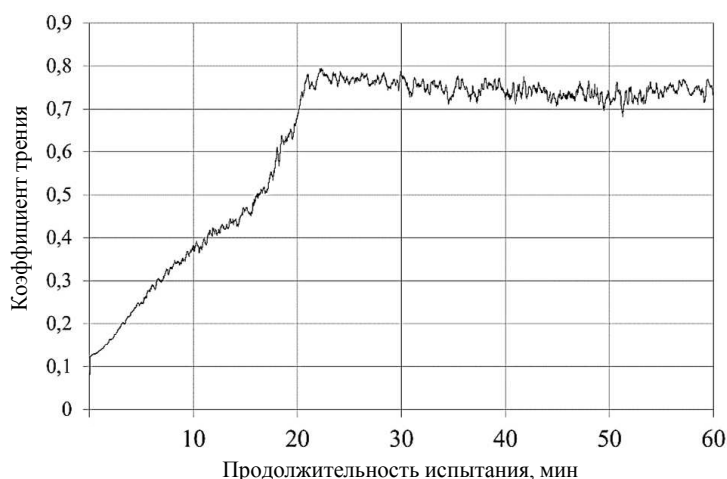


Рис. 8. Кинетика изменения коэффициента сухого трения скольжения образцов из стали ВНС32-ВИ, обработанных по схеме «закалка + ОХ + НДТ + ИА»

Высокое сопротивление интенсивному изнашиванию показали образцы, дисперсионное твердение которых совмещено с процессом ионного азотирования. До 30 мин испытания сохранялся коэффициент трения $< 0,55$ с низкой амплитудой колебаний (рис. 9).

Интенсивность изнашивания контртела в паре трения с образцами, обработанными по классическому режиму с последующим ионным азотированием, выше, чем у образцов, подвергнутых неполному дисперсионному твердению, что связано с высокой хрупкостью диффузионного слоя (рис. 5). Наибольшей интенсивностью изнашивания обладали контртела в паре с образцами после совмещенного дисперсионного твердения с ионным азотированием из-за более высокого уровня твердости и пластичности диффузионного слоя по сравнению с другими обработками.



Рис. 9. Кинетика изменения коэффициента сухого трения скольжения образцов из стали ВНС32-ВИ, обработанных по схеме «закалка + ОХ + ДТ + ИА»

Заключения

Коррозионностойкие комплексно-легированные бериллийсодержащие стали, устойчивые к воздействию агрессивных сред и работающие при температурах до 450 °С, являются перспективными материалами в авиационном машиностроении. Разработанная в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ бериллийсодержащая сталь марки ВНС32-ВИ обладает высоким уровнем твердости и износостойкости и упрочняется за счет мартенситного превращения и дисперсионного твердения, что позволяет проводить дополнительную модификацию поверхности при температурах >450 °С.

Металлографический анализ и распределение микротвердости по толщине образцов, подвергнутых ионному азотированию после различных режимов термической обработки, позволили установить, что режим обработки практически не влияет на формирование конечной структуры поверхности и сердцевины образца, а также на толщину диффузионного слоя, размер которого составил ~100 мкм. Исследования концентраций азота и легирующих элементов по толщине диффузионного слоя с применением рентгеноспектрального анализа показали, что в поверхности образца после азотирования преобладают азот и элементы, имеющие высокое сродство к азоту и стабилизирующие ОЦК-кристаллическую решетку железа, – Cr, Mo, Nb, содержание которых при продвижении к сердцевине снижалось до значений концентраций марочного состава. Содержание Ni и Co, стабилизирующих ГЦК-кристаллическую решетку железа, было минимальным у поверхности и повышалось при продвижении к сердцевине образца.

Образцы, обработанные по схеме «закалка + ОХ + ДТ + ИА», обладали наименьшей износостойкостью в связи с образованием микротрещин в поверхности и высокой хрупкостью диффузионного слоя. В свою очередь это вызывало высокое колебание значений коэффициента сухого трения скольжения из-за выкрашивания поверхности и попадания продуктов износа в зону контакта. Высокое сопротивление интенсивному изнашиванию показали образцы, дисперсионное твердение которых совмещено с процессом ионного азотирования. Коэффициент трения <0,55 с низкой амплитудой колебаний сохранялся до 30 мин испытания.

С учетом результатов проведенных исследований рекомендуется при обработке поверхности бериллийсодержащих сталей, упрочняемых за счет дисперсионного твердения, совмещать процессы модификации поверхности (например, азотирование) с заключительным этапом упрочняющей обработки для получения качественных диффузионных слоев.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
4. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.
5. Оспенникова О.Г. Итоги реализации стратегических направлений по созданию нового поколения жаропрочных литейных и деформируемых сплавов и сталей за 2012–2016 гг. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 17–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-17-23.

6. Папилов И.И. Бериллий в сплавах: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 184 с.
7. Жубаев А.К., Бектурган Н.Б., Куватбаева К.К., Нуртазина А.С. Исследование фазово-структурного состояния нержавеющей стали с бериллием // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2014. Т. 14. № 3. С. 70–73.
8. Дворецков Р.М., Волкова О.С., Радзиковская В.Н., Бурова В.Н. Определение бериллия в современных авиационных материалах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Труды ВИАМ. 2016. № 4 (40). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-5-5.
9. Naik B.G., Sivasubramanian N. Applications of beryllium and its alloys // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 1994. Vol. 13. No. 1. P. 243–251.
10. Папилов И.И. Структура и свойства сплавов бериллия: справочник. М.: Энергоиздат, 1981. 368 с.
11. Щербаков А.И., Мосолов А.Н., Калицев В.А. Восстановление технологии получения бериллийсодержащей стали ВНС-32-ВИ // Труды ВИАМ. 2014. № 5. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-5-1-1.
12. Нержавеющая дисперсионно-твердеющая сталь: а. с. 541374 СССР. № 2120727/01; заявл. 03.04.75; опубл. 15.05.91.
13. Мосолов А.Н., Севальнев Г.С., Крылов С.А., Скугорев А.В., Чирков И.А. Исследование структуры и свойств бериллийсодержащей стали ВНС32-ВИ // Труды ВИАМ. 2022. № 5 (111). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 1.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-3-14.
14. Куксенова Л.И., Герасимов С.А., Алексеева М.С., Громов В.И. Влияние вакуумной химико-термической обработки на износостойкость сталей ВКС-7 и ВКС-10 // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-3-8.
15. Czerwinski F. Heat treatment – Conventional and Novel Applications. London: IntechOpen, 2012. 422 p.
16. Конструкционные материалы: справочник / под ред. Б.Н. Арзамасова. М.: Машиностроение, 1990. 688 с.
17. Александров В.Г., Базанов Б.И. Справочник по авиационным материалам и технологии их применения. М.: Транспорт, 1979. 263 с.
18. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Машиностроение, 1965. 493 с.
19. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка стали. М.: Машгиз, 1950. 432 с.
20. Yao J., Yan F., Chen B. et al. Dual-strengthening of steel surface and bulk via synergistic effect of plasma nitriding: a case study of M50 steel // Surface and Coatings Technology. 2021. Vol. 409. P. 126910.
21. Ooi S., HKDH B. Duplex hardening of steels for aeroengine bearings // Iron and Steel Institute of Japan International. 2012. Vol. 52. No. 11. P. 1927–1934.
22. Streit E., Trojahn W. Duplex Hardening for Aerospace Bearing Steels // ASTM special technical publication. 2002. Vol. 1419. P. 386–398.
23. Севальнев Г.С., Севальнева Т.Г., Колмаков А.Г., Дульнев К.В., Язвицкий М.Ю. Влияние фазового состава аустенитно-мартенситной трип-стали ВНС9-Ш на характеристики сухого трения скольжения в трибоконтакте со сталью ШХ15 // Деформация и разрушение материалов. 2021. № 10. С. 20–27. DOI: 10.31044/1814-4632-2021-10-20-27.
24. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. 400 с.
25. Гудремон Э. Специальные стали: в 2 т. 2-е изд., перераб. М.: Металлургия, 1966. Т. 2. 532 с.
26. Петрова Л.Г., Александров В.А., Зюзин Д.М. Регулируемые процессы азотирования коррозионностойких сталей // Вестник Московского автомобильно-дорожного института (государственного технического университета). 2003. № 1. С. 20–26.
27. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. М.: Машиностроение, 1976. 256 с.
28. Куксенова Л.И., Алексеева М.С. Исследование структурного состояния и износостойкости азотированных сплавов железа с разными типами кристаллической решетки // Вестник научно-технического развития. 2019. № 9. С. 21–29.

29. Елисеев Э.А., Севальнев Г.С., Дорошенко А.В., Дружинина М.Э. Влияние температурно-временных параметров длительных выдержек на превращения в конструкционных сталях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 02. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 14.06.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-15-23.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. What is the future to be made of? Materials of a new generation, technologies for their creation and processing – the basis of innovation. *Krylya Rodiny*, 2016, no. 5, pp. 8–18.
3. Kablov E.N., Bakradze M.M., Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE «VIAM» (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
4. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 225–228.
5. Ospennikova O.G. Implementation results of the strategic directions on creation of new generation of heat-resisting cast and wrought alloys and steels for 2012–2016. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 17–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-17-23.
6. Papirov I.I. Beryllium in alloys: a reference book. Moscow: Energoatomizdat, 1986, 184 p.
7. Zhubaev A.K., Bekturgan N.B., Kuvatbaeva K.K., Nurtazina A.S. Investigation of the phase-structural state of stainless steel with beryllium. *Fundamentalnye problemy radioelektronnogo priborostroyeniya*, 2014, vol. 14, no. 3, pp. 70–73.
8. Dvoretzky R.M., Volkova O.S., Radzikovskaya V.N., Burova V.N. Determination of beryllium in modern aviation materials by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. *Trudy VIAM*, 2016, no. 4, paper no. 5. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-5-5.
9. Naik B.G., Sivasubramanian N. Applications of beryllium and its alloys. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1994, vol. 13, no. 1, pp. 243–251.
10. Papirov I.I. Structure and properties of beryllium alloys: a reference book. Moscow: Energoizdat, 1981, 368 p.
11. Cherbakov A.I., Mosolov A.N., Kalicev V.A. Recovery of technology for the beryllium-containing steel VNS-32-VI obtaining. *Trudy VIAM*, 2014, no. 05, paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 1, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-5-1-1.
12. Stainless PH steel: certificate of authorship 541374 USSR, no. 2120727/01; filed 03.04.75; publ. 15.05.91.
13. Mosolov A.N., Sevalnev G.S., Krylov S.A., Skugorev A.V., Chirkov I.A. Study of the structure and properties of beryllium-containing steel VNS32-VI. *Trudy VIAM*, 2022, no. 5 (111), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-3-14.
14. Kuksenova L.I., Gerasimov S.A., Alekseeva M.S., Gromov V.I. Influence of vacuum chemical and thermal processing on wear resistance of VKS-7 and VKS-10 steels. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-3-8.
15. Czerwinski F. Heat treatment – Conventional and Novel Applications. London: IntechOpen, 2012, 422 p.
16. Structural materials: a reference book. Ed. B.N. Arzamasov. Moscow: Mashinostroyeniye, 1990, 688 p.
17. Aleksandrov V.G., Bazanov B.I. Reference book on aviation materials and technology of their application. Moscow: Transport, 1979, 263 p.

18. Minkevich A.N. Chemical-thermal treatment of metals and alloys. Moscow: Mashinostroenie, 1965, 493 p.
19. Minkevich A.N. Chemical-thermal treatment of steel. Moscow: Mashgiz, 1950, 432 p.
20. Yao J., Yan F., Chen B. et al. Dual-strengthening of steel surface and bulk via synergistic effect of plasma nitriding: a case study of M50 steel. Surface and Coatings Technology, 2021, vol. 409, p. 126910.
21. Ooi S., HKDH B. Duplex hardening of steels for aeroengine bearings. Iron and Steel Institute of Japan International, 2012, vol. 52, no. 11, pp. 1927–1934.
22. Streit E., Trojahn W. Duplex Hardening for Aerospace Bearing Steels. ASTM special technical publication, 2002, vol. 1419, pp. 386–398.
23. Sevalnev G.S., Sevalneva T.G., Kolmakov A.G., Dulnev K.V., Yazvitsky M.Yu. Influence of the phase composition of austenitic-martensitic trip-steel VNS9-Sh on the characteristics of dry sliding friction in tribocontact with steel ShKh15. Deformatsiya i razrushenie materialov, 2021, no. 10, pp. 20–27. DOI: 10.31044/1814-4632-2021-10-20-27.
24. Arzamasov B.N., Bratukhin A.G., Eliseev Yu.S., Panayoti T.A. Ionic chemical-thermal treatment of alloys. Moscow: MSTU im. N.E. Bauman, 1999, 400 p.
25. Goodremont E. Special steels: in 2 vols. 2nd ed., rev. Moscow: Metallurgiya, 1966, vol. 2. 532 p.
26. Petrova L.G., Aleksandrov V.A., Zyuzin D.M. Regulated processes of nitriding of corrosion-resistant steels. Vestnik Moskovskogo avtomobilno-dorozhnogo instituta (gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta), 2003, no. 1, pp. 20–26.
27. Lakhtin Yu.M., Kogan Ya.D. Nitriding of steel. Moscow: Mashinostroenie, 1976, 256 p.
28. Kuksenova L.I., Alekseeva M.S. Investigation of the structural state and wear resistance of nitrided iron alloys with different types of crystal lattice. Vestnik nauchno-tekhnicheskogo razvitiya, 2019, no. 9, pp. 21–29.
29. Eliseev E.A., Sevalnev G.S., Doroshenko A.V., Druzhinina M.E. Influence of time-temperature parameters of long-duration exposure on transformations in structural steels (review). Aviation materials and technologies, 2021, no. 2 (63), paper no. 02. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 14, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-15-23.

Информация об авторах

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

Дружинина Марина Эдуардовна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Дульнев Константин Владимирович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мосолов Алексей Николаевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Фомина Людмила Петровна, доцент, к.т.н., МГТУ им. Н.Э. Баумана, bauvan@bmstu.ru

Чирков Иван Александрович, студент, МГТУ им. Н.Э. Баумана, bauvan@bmstu.ru

Information about the authors

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

Marina E. Druzhinina, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Konstantin V. Dulnev, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Aleksey N. Mosolov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ludmila P. Fomina, Associate Professor, Candidate of Science (Tech.), Bauman Moscow State Technical University, bauvan@bmstu.ru

Ivan A. Chirkov, student, Bauman Moscow State Technical University, bauvan@bmstu.ru

Статья поступила в редакцию 07.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.07.2022.
The article was submitted 07.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 12.07.2022.

Научная статья

УДК 621.785:669

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-16-26

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИСТОВ ИЗ АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА В-1469

К.В. Антипов¹, Ю.С. Оглодкова¹, С.В. Курынцев², Э.И. Сафиуллин²

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ», Казань, Россия; kuryntsev16@mail.ru

Аннотация. Исследовано влияние режимов термической обработки листов толщиной 2 мм из алюминий-литиевого сплава В-1469 на микроструктуру и микротвердость. Проведена закалка и одно- и двухступенчатое искусственное старение с различными выдержками (от 1 до 12 ч). С применением оптического и сканирующего электронного микроскопов исследована микроструктура и проведен локальный химический анализ фазовых составляющих сплава. Показано, что с увеличением времени одноступенчатого искусственного старения микротвердость возрастает с 93 до 175 HV, а при увеличении общей выдержки при двухступенчатом старении – с 91 до 180 HV, в результате структурно-фазовых изменений и увеличения доли упрочняющих фаз. Включения правильной треугольной формы, обнаруженные после закалки, содержат до 17 % (по массе) меди и имеют размеры 1,5–3,0 мкм.

Ключевые слова: алюминий-литиевые сплавы, сплав В-1469, термическая обработка, микроструктура, микротвердость

Для цитирования: Антипов К.В., Оглодкова Ю.С., Курынцев С.В., Сафиуллин Э.И. Исследование влияния режимов термической обработки на структуру и свойства листов из алюминий-литиевого сплава В-1469 // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-16-26.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT MODES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SHEETS OF ALUMINUM-LITHIUM ALLOY V-1469

K.V. Antipov¹, Yu.S. Oglodkova¹, S.V. Kuryntsev², E.I. Safiullin²

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

²Federal State Budgetary Education Institution of Higher Education «Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI», Kazan, Russia; kuryntsev16@mail.ru

Abstract. The effect of heat treatment regimes for sheets 2 mm thick of aluminum-lithium alloy V-1469 on the microstructure and microhardness has been studied. Hardening and one- and two-stage artificial aging with various holding times (from 1 to 12 hours) were carried out. Using optical and scanning electron microscopes, the microstructure was studied and a local chemical analysis of the phase components of the alloy was carried out. It is shown that with an increase in the time of one-stage artificial aging, the microhardness increases from 93 to 175 HV, and with an increase in the total exposure during two-stage aging, from 91 to 180 HV, as a result of structural-phase changes and an increase in the proportion of strengthening

phases. Inclusions of a regular triangular shape, found after hardening, contain up to 17 % (by mass) of copper and have a size of 1.5–3.0 μm .

Keywords: Al–Li alloys, alloy V-1469, heat treatment, microstructure, microhardness

For citation: Antipov K.V., Oglodkova Yu.S., Kuryntsev S.V., Safiullin E.I. Investigation of the influence of heat treatment modes on the structure and properties of sheets of aluminum-lithium alloy V-1469. Trudy VIAM, 2022, no. 11 (117), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-16-26.

Введение

Использование материалов пониженной плотности в авиационно-космической технике позволяет не только снизить расходы на топливо и выбросы углекислого газа, но и увеличить грузоподъемность. По сравнению с традиционными алюминиевыми сплавами, алюминий-литиевые (Al–Li) сплавы имеют следующие преимущества: низкую плотность, повышенный модуль упругости, высокую прочность и коррозионную стойкость, которая достигается путем легирования сплавов марганцем и цирконием. В последние годы как в России, так и за рубежом все больше внимания уделяют разработке перспективных алюминий-литиевых сплавов и технологий изготовления из них полуфабрикатов для снижения массы авиационно-космической техники [1–7].

Сплавы системы Al–Cu–Li имеют наиболее благоприятное сочетание удельной прочности и пластичности среди алюминий-литиевых сплавов. К данной системе относится перспективный высокопрочный коррозионностойкий сплав В-1469 с низкой плотностью и повышенной технологической пластичностью. Данный сплав по сравнению с традиционными алюминиевыми сплавами имеет меньшую плотность и более высокий модуль упругости благодаря легированию литием. Каждый массовый процент введенного лития снижает плотность на 3 % и увеличивает модуль упругости на 6 % [8].

Сплав В-1469 с плотностью 2,64 г/см³ относится к третьему поколению алюминий-литиевых сплавов, имеет пониженное содержание Li, а также добавки Ag, Sc и Zr. Полуфабрикаты из сплава В-1469 могут применяться в конструкциях летательных аппаратов, работающих в условиях сжимающих нагрузок, взамен полуфабрикатов из высокопрочного несвариваемого (ввиду склонности к образованию горячих трещин) сплава В95 системы Al–Zn–Mg–Cu с уровнем прочности ~500 МПа. Высокая технологичность сплава при обработке давлением дает возможность изготавливать в условиях серийного металлургического производства катаные полуфабрикаты толщиной до 0,5 мм, что, в том числе, создает перспективы применения листов из сплава В-1469 в составе конструкционных гибридных слоистых металлополимерных материалов, разновидностью которых является материал СИАЛ. Такого рода материалы представляют собой структуру из слоев монолитного металла с прослойками полимерного связующего и имеют пониженную плотность (~2,4 г/см³). Основное отличие СИАЛ, изготавливаемого методом автоклавного формообразования, от монолитного катаного полуфабриката заключается в значительно повышенных показателях сопротивления росту трещины усталости и прочностных характеристик, что приводит к повышению ресурса изделия и увеличению сроков межремонтного обслуживания [9].

Алюминий-литиевые сплавы нашли широкое применение в современных изделиях авиационной и космической техники, в том числе благодаря возможности создания неразъемных соединений различными методами сварки. В современном машиностроении для создания неразъемных соединений в основном применяется клепка, что значительно повышает трудозатраты на создание готового изделия. Применение современных методов сварки, в том числе при изготовлении конструкций из сплава В-1469, позволит повысить производительность труда и снизить массу изделий [10]. Высокопрочный коррозионностойкий сплав В-1469 рекомендован для

применения в конструкциях перспективных изделий авиационно-космической техники, работающих в интервале температур от -70 до $+150$ °С (длительно) и от -150 до $+175$ °С (кратковременно). Применение полуфабрикатов из сплава В-1469 в клепаных и сварных конструкциях обеспечивает снижение массы деталей и узлов на 10 и 20 % соответственно [1].

В большинстве стареющих сплавов оптимальная дисперсная структура образуется в результате термической обработки, состоящей из закалки и старения. При закалке сплавы нагревают до температур, обеспечивающих максимальное пересыщение твердого раствора. Быстрым охлаждением с температуры закалки полностью подавляется процесс выделения вторичных кристаллов и в результате получается однофазный сплав. При искусственном старении уменьшается концентрация пересыщающего компонента в твердом растворе, который расходуется на образование выделений.

Алюминий-литиевые сплавы обычно легируют большим количеством элементов, что позволяет добиться необходимого фазового состава, параметров микроструктуры (дисперсность, морфология выделений) и обеспечивает благоприятные механические свойства сплавов. Например, микролегирование серебром повышает статическую прочность вследствие того, что оно усиливает выделение дисперсных упрочняющих фаз при искусственном старении. Наличие скандия и циркония в составе сплава обеспечивает получение мелкозернистой структуры. Такое разнообразие легирующих элементов сказывается на сложности фазовых превращений в процессе термической обработки [11, 12].

Упрочнение данных сплавов происходит благодаря выделению высокодисперсных частиц метастабильной когерентной упорядоченной δ' -фазы (Al_3Li), тройной T_1 -фазы (Al_2CuLi) и метастабильной θ' -фазы (Al_2Cu). В зависимости от системы легирования могут наблюдаться также фазы T_2 (Al_6CuLi), S' (Al_2CuMg), S_1 (Al_2MgLi) и др. Как правило, образование θ' -фазы (Al_2Cu) происходит одновременно с образованием δ' -фазы и ее объемная доля в основном зависит от соотношения Cu/Li . При содержании 2,0–4,5 % (по массе) Cu фаза θ' может присутствовать при любом содержании лития в исследованном интервале – до 2,5 % (по массе) Li [13, 14].

В работе [1] показано, что при температурах 160 и 170 °С максимум прочностных свойств листов из сплава В-1469 достигается после выдержки в течение 24 ч, при увеличении которой не происходит разупрочнения (перестаривания) материала. Относительное удлинение при этом монотонно снижается по мере увеличения прочности, тогда как более пластичный материал при сохранении высокого уровня механических свойств удастся получить только в недостаренном состоянии.

Ввиду того, что сплав В-1469 обладает высокой технологичностью при сварке, авторами работы [15] проведены обширные испытания в области исследования фазового состава при помощи порошковой рентгеновской дифракции сварных соединений листов из сплава В-1469. Показано, что основными упрочняющими фазами сплава являются S_1 , θ и T_1 , а сварной шов после проведения термической обработки (закалка и искусственное старение) характеризуется повышенным содержанием Cu и соответственным увеличением доли θ - и T_1 -фаз.

Цель данной работы – получение экспериментальных данных о влиянии различных способов искусственного старения (высокотемпературного и низкотемпературного в различных комбинациях) на микроструктуру и микротвердость сплава В-1469.

Материалы и методы

Исследования проведены на образцах, вырезанных из листов толщиной 2 мм сплава В-1469, после различной термической обработки. Химический состав сплава В-1469 по ОСТ 1 90048–90 представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав (% (по массе)) сплава В-1469 по ОСТ 1 90048–90

Al	Cu	Li	Ag	Mg	Sc	Zr	Mn	Si	Fe
Основа	3,2–4,5	1,0–1,5	0,15–0,6	0,1–0,5	0,04–0,15	0,04–0,2	0,003–0,5	≤0,1	≤0,12

Термическую обработку проводили в муфельной печи SNOL 7,2/1300, поддерживающей максимальную температуру нагрева до 1300 °С и имеющей следующие технические характеристики:

Максимальная температура нагрева, °С	1300
Объем камеры, л	7,2
Размеры рабочей камеры (ширина, высота, глубина), мм	200×130×300
Габаритные размеры (ширина, высота, глубина), мм	600×690×770
Масса, кг	103
Номинальная мощность, кВт	3,5
Напряжение питающей сети, В	220
Производитель	AB UMEGA-GROUP

В зависимости от способа искусственного старения исследование проведено в два этапа:

- первый этап – закалка + высокотемпературное старение (ВТС);
- второй этап – закалка + высокотемпературное старение при 170 °С + низкотемпературное старение при 120 °С (НТС).

Предварительно все образцы подвергали отжигу для устранения отклонений от равновесного состояния, возникших при предыдущей обработке. Отжиг проводили при температуре 360 °С в течение 3 ч с последующим охлаждением в печи. Для дальнейшего изучения микроструктуры и свойств после отжига образец 0 больше не подвергали термической обработке.

Для остальных образцов проведена закалка в течение 30 мин при температуре 530 °С с охлаждением в воде. Образцы 1, 2 и 4 подвергали искусственному старению в течение 1, 4 и 12 ч соответственно при температуре 170 °С.

Образцы 1–4 разрезали на две части для проведения второго этапа искусственного старения. Вторые половины образцов получили обозначение 1'–4' и были подвергнуты термической обработке – двухступенчатому старению.

Образцы 1', 2' и 4' подвергали сначала ВТС, затем НТС. Образец 3', первоначально подвергшийся только отжигу и закалке, сначала был термически обработан от вылеживания (выдержка при 260 °С в течение 1,5 мин), затем подвергнут двухступенчатому искусственному старению – НТС в течение 4 ч при температуре 120 °С, а затем ВТС в течение 12 ч при температуре 170 °С. Режимы двухступенчатого искусственного старения представлены в табл. 2.

Таблица 2

Режимы двухступенчатого искусственного старения

Условный номер образца	Режим: отжиг (при температуре 360 °С в течение 3 ч в печи) + закалка (при температуре 530 °С в течение 30 мин в воде) + двухступенчатое старение			
	1 ступень искусственного старения		2 ступень искусственного старения	
	время выдержки, ч	температура, °С	время выдержки, ч	температура, °С
1'	1	170	4	120
2'	4	170	4	120
4'	12	170	4	120
3'	4	120	10	170

Для исследования микроструктуры образцы протравлены реактивом Келлера (1,5 мл HCl + 1 мл HF + 2,5 мл HNO₃ + 95 мл H₂O). Микроструктуру исследовали с помощью оптической микроскопии на инвертированном микроскопе Zeiss Axiovert 200 MAT. Микрорентгеноспектральный анализ образцов проводили на электронном сканирующем микроскопе Zeiss EVO LS с приставкой для проведения анализа Oxford Instruments Aztech Advanced Inca Energy 350 (микроанализатор) X-max 80. Измерения микротвердости проводили на микротвердомере Remet НХ-1000 с использованием нагрузки 100 г при продолжительности выдержки 10 с. Для измерения микротвердости отличающихся фазовых компонентов использована нагрузка 50 и 10 г.

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

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена микроструктура образцов после отжига, закалки и одноступенчатого старения при различных выдержках (1, 4 и 12 ч).

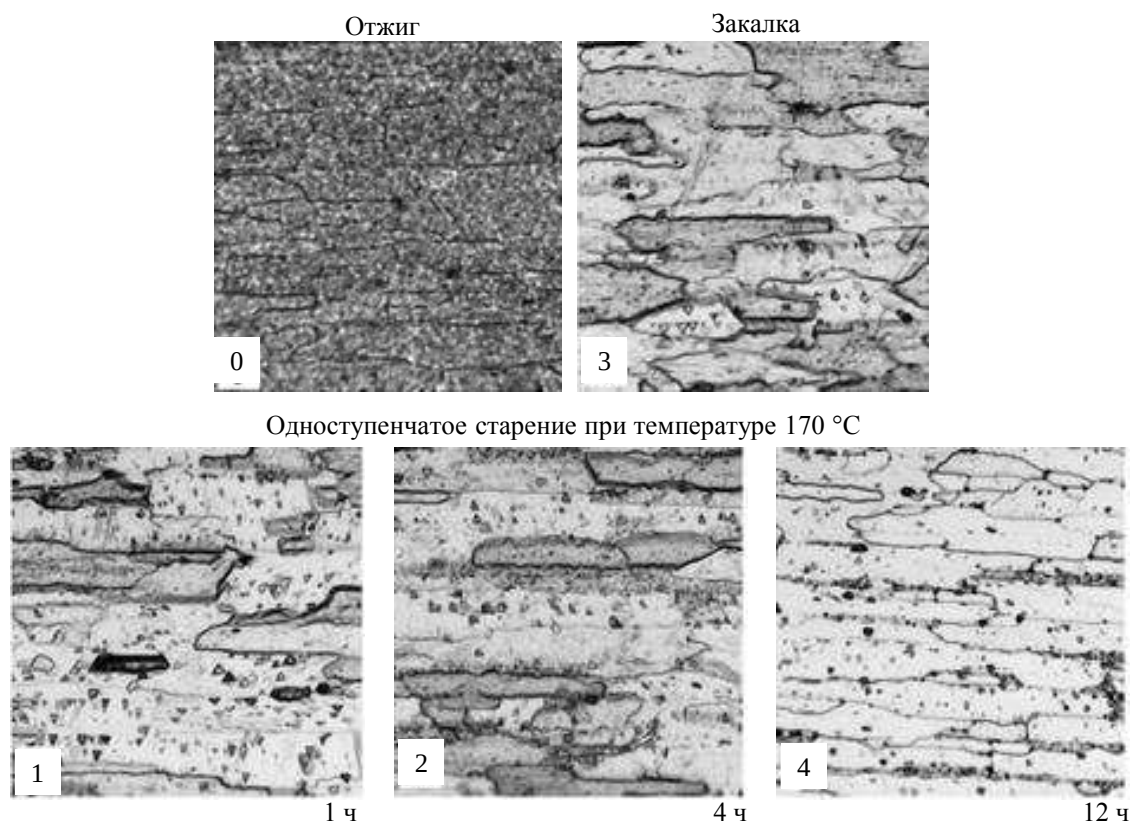


Рис. 1. Микроструктура (×200) образцов после отжига, закалки и одноступенчатого старения

Результаты исследований показали, что микроструктура отожженного образца 0 состоит из твердого раствора и интерметаллидных включений. На образце 3 наблюдается пересыщенный твердый раствор, в котором растворены интерметаллидные соединения. Наблюдаются также включения, не перешедшие в твердый раствор во время закалки, в виде треугольных кристаллов.

Микроструктура образца 1 схожа со структурой образца после закалки, но количество треугольных включений заметно увеличилось, поэтому следует отметить, что они расположены преимущественно в более светлой фазе.

На рис. 2 представлена микроструктура образцов после закалки и старения при выдержке в течение 1, 4 и 12 ч. На изображениях микроструктуры с увеличением продолжительности выдержки искусственного старения наблюдается изменение формы и размеров треугольных включений – размер уменьшается, а форма становится менее четкой. Распределение частиц также изменяется, они больше перемещаются к границам зерен, что отчетливо видно на микроструктуре образца после искусственного старения в течение 12 ч.

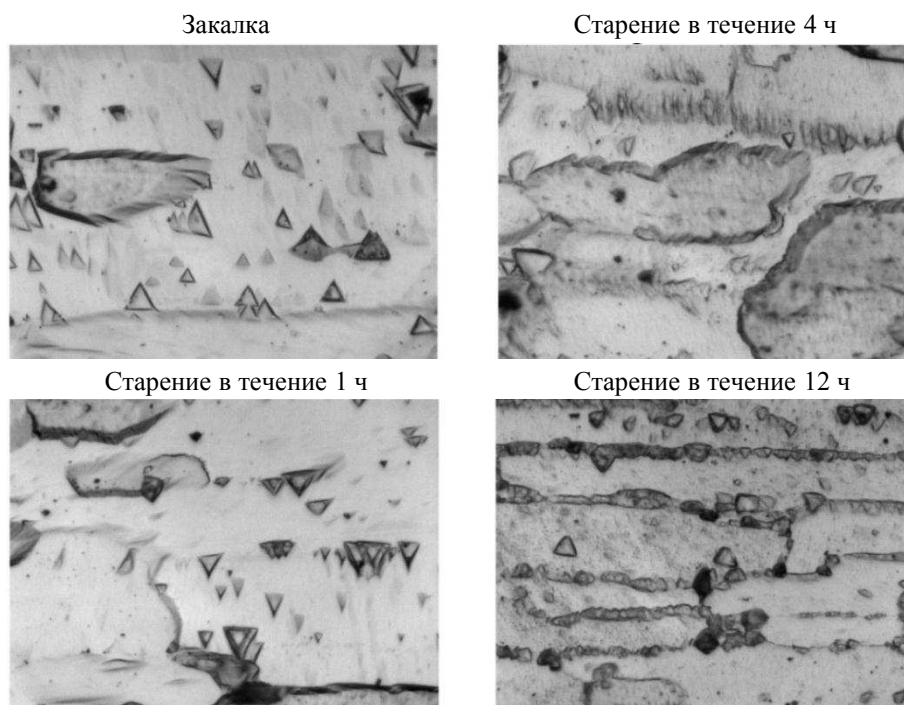


Рис. 2. Микроструктура ($\times 1000$) образцов после различной термической обработки

На образце после закалки произведены измерения высоты треугольных включений, которые находились в интервале – от 1,57 до 3,22 мкм (рис. 3).

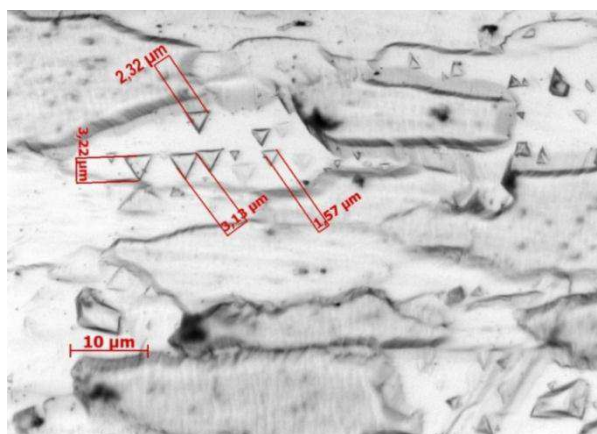


Рис. 3. Микроструктура ($\times 500$) образца с треугольными включениями

Микроструктура образцов после одноступенчатого и двухступенчатого искусственного старения представлена на рис. 4. На всех образцах присутствуют темные

области, обедненные медью. В данных образцах (старение в течение 1 ч + 4 ч; 4 ч + 4 ч; 12 ч + 4 ч; 4 ч + 10 ч) не обнаружены треугольные включения, присутствующие в образцах после одноступенчатого искусственного старения (1, 4 и 12 ч).

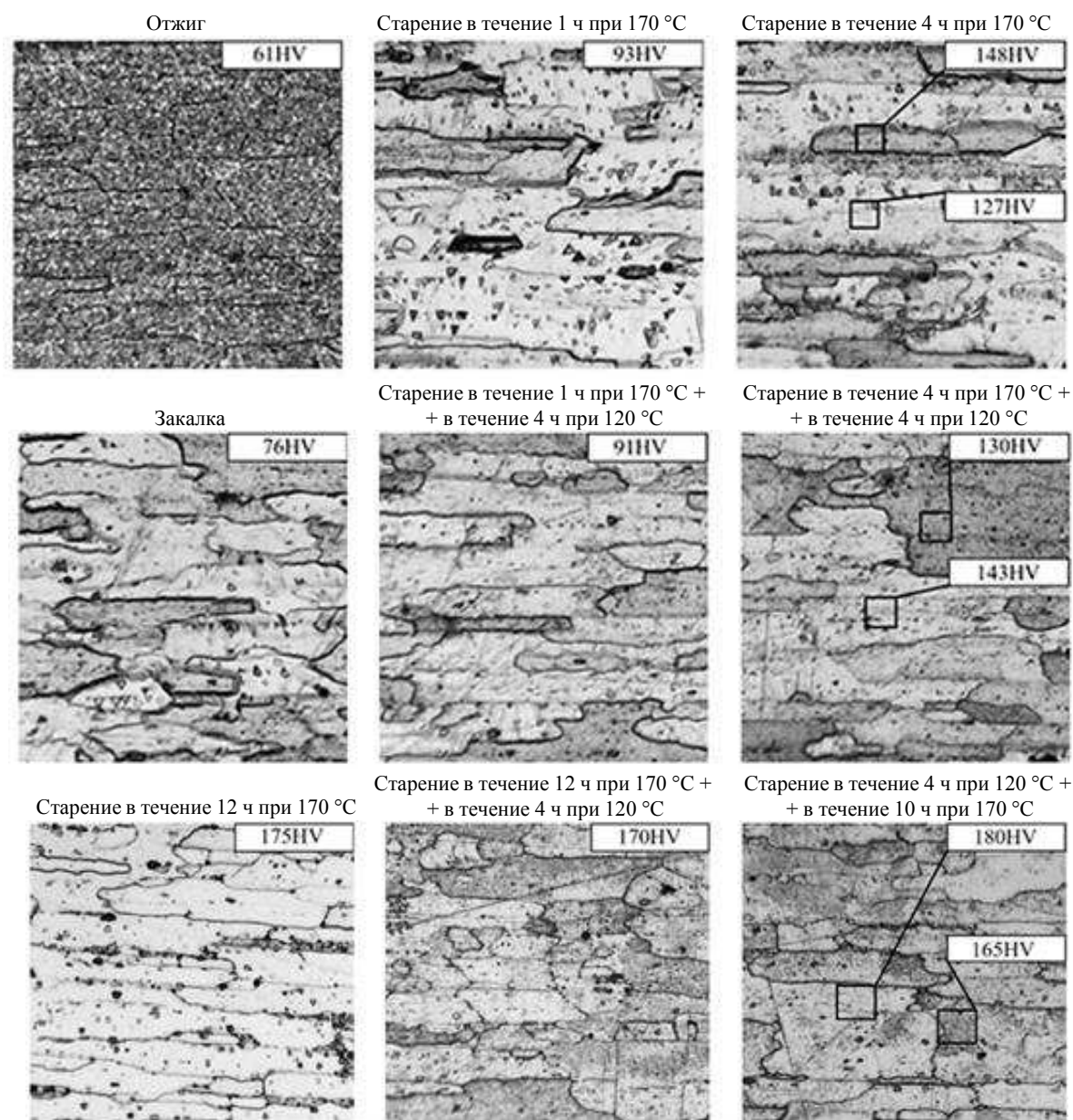
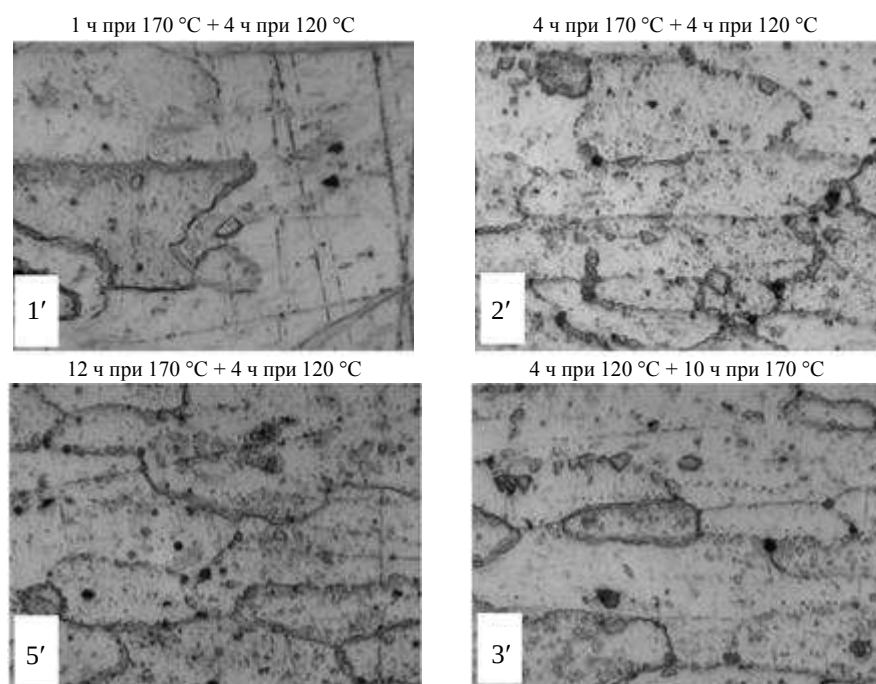
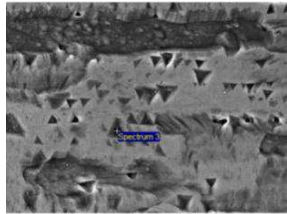


Рис. 4. Микроструктура ($\times 200$) и микротвердость (HV) образцов после одноступенчатого и двухступенчатого искусственного старения

У образцов 1', 2' и 4' первая ступень искусственного старения высокотемпературная (170 °C), вторая – низкотемпературная (120 °C), тогда как образец 3' состарен по режиму: первая ступень – при 120 °C в течение 4 ч, вторая ступень – при 170 °C в течение 10 ч. В образце 3' практически отсутствуют точечные включения (рис. 5), что объясняется тем, что создается большое количество центров выделений на первой низкотемпературной стадии, когда пресыщенность твердого раствора велика. Затем на высокотемпературной стадии происходит распад твердого раствора и увеличение размеров выделений [16].

Рис. 5. Микроструктура ($\times 1000$) образцов после двухступенчатого старения

Для подробного исследования микроструктуры и состава проведен локальный химический анализ треугольных включений после закалки (рис. 6) и старения (рис. 7). При исследовании образца после закалки в треугольном включении выявлено высокое содержание меди ($\sim 17\%$ (по массе)) в центре кристалла и серебра ($\sim 2\%$ (по массе)). Предположено также, что в сплаве В-1469 при искусственном старении происходит последовательное нарастание на ядро, состоящее из более тяжелых элементов – циркония или серебра [17].

Элемент	Содержание элементов, % (по массе)	Микроструктура (СЭМ)
Al (K)	80,73	
Si (K)	0,26	
Sc (K)	0,05	
Cu (K)	16,71	
Ag (L)	2,24	
Итого	100,00	

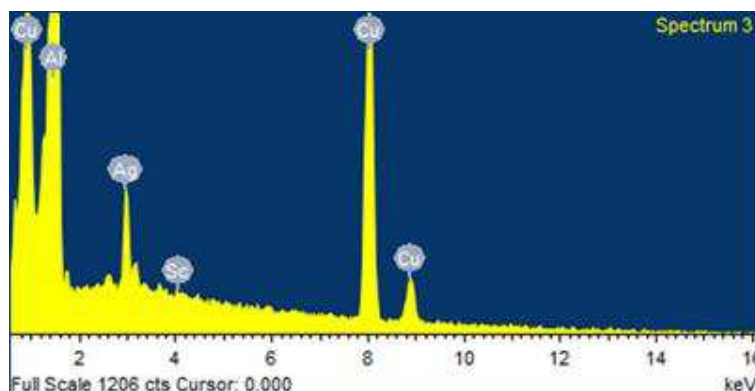


Рис. 6. Локальный анализ химического состава треугольных включений образца после закалки

Спектр	Содержание элементов, % (по массе)				
	Al	Si	Sc	Cu	Ag
1	94,12	0,13	0,05	4,42	1,29
2	94,64	0,27	0,13	3,44	1,52
3	94,69	0,14	0,06	3,41	1,71
4	94,66	0,19	0,16	3,48	1,51
5	94,53	0,17	0,04	3,65	1,60

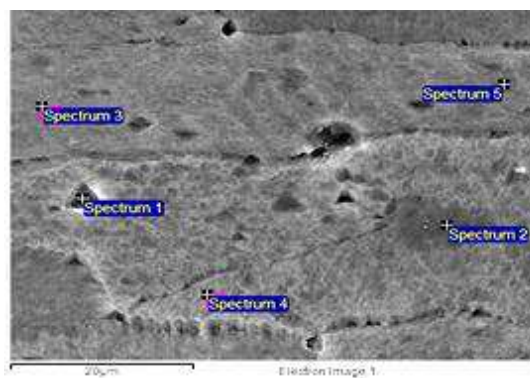


Рис. 7. Локальный анализ химического состава треугольных включений образца после одноступенчатого искусственного старения в течение 12 ч

Локальный анализ химического состава разных областей образца после одноступенчатого искусственного старения в течение 12 ч показал, что в пяти различных областях (спектры 1–5) химический состав является стабильным (рис. 7), за исключением спектра 1, снятого в центре треугольного включения, содержание меди в котором 4,42 % (по массе), что на 1 % (по массе) больше, чем в остальных областях.

Заключения

После одноступенчатого искусственного старения образцов наблюдаются треугольные включения, содержащие Cu, Ag, Si и Sc, которые растворяются после двухступенчатого старения. Большинство образцов имеют однородную структуру, кроме образцов 2, 2' и 3'. Данные образцы имеют ярко выраженные темные области, микротвердость которых отличается от микротвердости основной светлой фазы.

Локальный анализ химического состава треугольных включений показал, что искусственное старение не влияет на качественный химический состав треугольных включений, но приводит к существенному уменьшению содержания Cu и Ag.

Минимальное значение микротвердости (91–93 HV) наблюдалось после одноступенчатого искусственного старения в течение 1 ч при температуре 170 °С и двухступенчатого старения при 1 ч, 170 °С + 4 ч, 120 °С, максимальные значения микротвердости (165–180 HV) – при одноступенчатом старении с максимальной выдержкой (12 ч) и двухступенчатых старениях при 12 ч, 170 °С + 4 ч, 120 °С и 4 ч, 120 °С + 10 ч, 170 °С. В дальнейших исследованиях предстоит выяснить влияние вариантов старения на другие механические и эксплуатационные свойства сплава В-1469.

Список источников

1. Ключкова Ю.Ю., Ключков Г.Г., Романенко В.А., Попов В.И. Структура и свойства листов из высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469 // *Авиационные материалы*. 2015. № 4 (37). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-3-8.
2. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Оглодкова Ю.С., Оглодков М.С. Опыт и перспективы применения алюминий-литиевых сплавов в изделиях авиационной и космической техники // *Металлург*. 2021. № 1. С. 62–70.
3. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // *Металлы Евразии*. 2012. № 3. С. 10–15.
4. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 7–17.
5. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.

6. Оглодков М.С., Щетинина Н.Д., Рудченко А.С., Пантелеев М.Д. Направления развития перспективных алюминий-литиевых сплавов для авиационно-космической техники (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 19–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-19-29.
7. Антипов В.В. Научно-технологические основы разработки слоистых алюмокомпозитов нового поколения с варьируемыми физико-механическими свойствами на основе листов из алюминий-литиевых сплавов пониженной плотности: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М., 2020. 44 с.
8. Фридляндер И.Н., Грушко О.Е., Антипов В.В., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б. Алюминий-литиевые сплавы // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: юбил. науч.-техн. сб. М.: ВИАМ, 2007. С. 163–171.
9. Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Коновалов А.Н., Нефедова Ю.Н. Перспективы применения в авиационных конструкциях слоистых металлополимерных материалов на основе алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 45–53. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-45-53.
10. Фомин В.М., Маликов А.Г., Оришич А.М., Антипов В.В., Клочков Г.Г., Скупов А.А. Влияние термической обработки на структуру сварных соединений листов из сплава В-1469 системы Al–Cu–Li, полученных лазерной сваркой // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50). С. 9–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-9-18.
11. Гордеева М.И. Исследование влияния деформации, термической обработки и сварки на фазовый состав, текстуру и анизотропию механических свойств материалов авиационной техники из алюминий-литиевых сплавов 1441, 1461 и 1469: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2017. 24 с.
12. Щетинина Н.Д., Рудченко А.С., Селиванов А.А. Применение методов математического моделирования при разработке режимов деформации алюминий-литиевых сплавов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 8 (90). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-20-34.
13. Князев М.И. Разработка количественных методов исследования фазового состава, текстуры и анизотропии свойств алюминий-литиевых сплавов: дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 178 с.
14. Бецофен С.Я., Антипов В.В., Князев М.И. Фазовый состав, текстура и анизотропия механических свойств сплавов Al–Cu–Li и Al–Mg–Li (обзор) // *Деформация и разрушение материалов*. 2015. № 11. С. 10–26.
15. Булина Н.В., Маликов А.Г., Оришич А.М., Клочков Г.Г. Исследование структурно-фазового состава сварных соединений листов алюминий-литиевого сплава В-1469, полученных лазерной сваркой, в зависимости от термообработки // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-31-39.
16. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов: учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
17. Истомин-Кастровский В.В., Шамрай В.Ф., Грушко О.Е. и др. Влияние добавок серебра, магния, циркония на старение сплава В-1469 системы Al–Cu–Li // *Металлы*. 2010. № 5. С. 73–78.

References

1. Klochkova Yu.Yu., Klochkov G.G., Romanenko V.A., Popov V.I. Structure and properties of sheets from high-strength aluminum-lithium alloy V-1469. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 4 (37), pp. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-3-8.
2. Kablov E.N., Antipov V.V., Oglodkova Yu.S., Oglodkov M.S. Experience and prospects for the use of aluminum-lithium alloys in products of aviation and space technology. *Metallurg*, 2021, no. 1, pp. 62–70.
3. Kablov E.N. Modern materials – the basis of innovative modernization of Russia. *Metally Evrazii*, 2012, no. 3, pp. 10–15.
4. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.
5. Antipov V.V. Prospects for development of aluminium, magnesium and titanium alloys for aerospace engineering. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 186–194. DOI: 10.18577/2107-9140-2017-0-S-186-194.

6. Oglodkov M.S., Shchetinina N.D., Rudchenko A.S., Panteleev M.D. Directions of the development of promising aluminum-lithium alloys for aero-space engineering (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 19–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-19-29.
7. Antipov V.V. Scientific and technological foundations for the development of a new generation of layered aluminum-glass plastics with variable physical and mechanical properties based on low-density aluminum-lithium alloy sheets: thesis abstract, Dr. Sc. (Tech.). Moscow, 2020, 44 p.
8. Fridlyander I.N., Grushko O.E., Antipov V.V., Kolobnev N.I., Khokhlatova L.B. Aluminum-lithium alloys. 75 years. *Aviation materials. Selected works of "VIAM" 1932–2007: anniversary. sci.-tech. coll.* Moscow: VIAM, 2007, pp. 163–171.
9. Antipov V.V., Serebrennikova N.Yu., Konovalov A.N., Nefedova Yu.N. Perspectives of application of fiber metal laminate materials based on aluminum alloys in aircraft design. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 45–53. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-45-53.
10. Fomin V.M., Malikov A.G., Orishich A.M., Antipov V.V., Klochkov G.G., Skupov A.A. Heat treatment effect on structure of joint weld sheets from V-1469 alloy of Al–Cu–Li system manufactured by laser welding. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 9–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-9-18.
11. Gordeeva M.I. Investigation of the influence of deformation, heat treatment and welding on the phase composition, texture and anisotropy of the mechanical properties of aircraft materials from aluminum-lithium alloys 1441, 1461 and 1469: thesis abstract, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2017, 24 p.
12. Kablov E.N., Nochovnaya N.A., Shiryaev A.A., Davydova E.A. Investigation of structural and phase transformations in metastable β -titanium alloys and effect of cooling rate from homogenization temperature on structure and properties of VT47 alloy. Part 2. *Trudy VIAM*, 2020, no. 8 (90), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 25, 2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-20-34.
13. Knyazev M.I. Development of quantitative methods for studying the phase composition, texture and anisotropy of the properties of aluminum-lithium alloys: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2016, 178 p.
14. Betsofen S.Ya., Antipov V.V., Knyazev M.I. Phase composition, texture and anisotropy of mechanical properties of Al–Cu–Li and Al–Mg–Li alloys (review). *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, 2015, no. 11, pp. 10–26.
15. Bulina N.V., Malikov A.G., Orishich A.M., Klochkov G.G. Research of the structural-phase composition of laser weld joint depending on the thermal processing of the aluminum alloy V-1469. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-31-39.
16. Novikov I.I. Theory of heat treatment of metals: textbook for universities. 4th ed., rev. and add. Moscow: Metallurgiya, 1986, 480 p.
17. Istomin-Kastrovskii V.V., Shamrai V.F., Grushko O.E. et al. Effect of additives of silver, magnesium, zirconium on the aging of the V-1469 alloy of the Al–Cu–Li system. *Metally*, 2010, no. 5, pp. 73–78.

Информация об авторах

Антипов Константин Валерьевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Оглодкова Юлия Сергеевна, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Курынцев Сергей Вячеславович, доцент, к.э.н., КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева, kuryntsev16@mail.ru

Сафиуллин Эльдар Ильфатович, студент, КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева, SafiullinEI@stud.kai.ru

Information about the authors

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

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

Sergej V. Kuryntsev, Associate Professor, Candidate of Sciences (Econ.), KNRTU-KAI named after A.N. Tupolev, kuryntsev16@mail.ru

Eldar I. Safiullin, student, KNRTU-KAI named after A.N. Tupolev, SafiullinEI@stud.kai.ru

Статья поступила в редакцию 22.09.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 26.09.2022.
The article was submitted 22.09.2022; approved and accepted for publication after reviewing 26.09.2022.

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-27-36

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЛИТКОВ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВА ИЗ ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT40L

М.А. Макушина¹, А.С. Кочетков¹, И.Д. Виноградов¹

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

Аннотация. Приведены результаты исследований равномерности распределения легирующих элементов в слитках из экономнолегированного литейного титанового сплава VT40L. Экспериментальные слитки получены методом двукратного вакуумно-дугового переплава, для чего рассчитаны основные технологические параметры плавки. Статистическая обработка результатов химического анализа проведена с использованием контрольных карт Шухарта, а также оценены показатели возможностей процесса. Высказаны предположения о методах достижения наилучших показателей стабильности.

Ключевые слова: титан, литейные сплавы, слиток, химический состав, вакуумно-дуговая плавка, показатели качества

Для цитирования: Макушина М.А., Кочетков А.С., Виноградов И.Д. Статистическая оценка однородности химического состава слитков вакуумно-дугового переплава из экономнолегированного титанового сплава VT40L // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-27-36.

Scientific article

STATISTICAL EVALUATION OF THE HOMOGENEITY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF VACUUM-ARC REMELTING INGOTS FROM ECONOMIC ALLOY TITANIUM VT40L

M.A. Makushina¹, A.S. Kochetkov¹, I.D. Vinogradov¹

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

Abstract. Presents the results of studies of the uniformity of the distribution of alloying elements in ingots from economically alloyed casting titanium alloy VT40L. Experimental ingots obtained by double vacuum-arc remelting, for which the main technological parameters of melting calculated. Statistical processing of the results of chemical analysis was carried out using Shewhart control charts, and indicators of process capabilities were also evaluated. Suggestions are made about methods for achieving the best stability indicators.

Keywords: titanium, cast alloys, ingot, chemical composition, vacuum-arc melting, quality indicators

For citation: Makushina M.A., Kochetkov A.S., Vinogradov I.D. Statistical evaluation of the homogeneity of the chemical composition of vacuum-arc remelting ingots from economic alloy titanium VT40L. Trudy VIAM, 2022, no. 11 (117), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-27-36.

Введение

Важной задачей создания авиационно-космической техники является разработка конструкций летательных аппаратов с высокой надежностью при минимальной

массе [1]. Используемые в настоящее время серийные низколегированные литейные титановые сплавы типа ВТ5Л и ВТ21Л при достаточно низкой стоимости и хорошей технологичности имеют сравнительно низкий гарантированный уровень прочности $\sigma_b \geq 990$ МПа и сопротивления усталости $\sigma_{-1} \geq 220$ МПа (при $N = 10^7$ циклов). Для новых изделий авиационно-космической техники необходимы литые детали из сплавов, близких по свойствам к высокопрочным деформируемым титановым сплавам типа ВТ22 ($\sigma_b \geq 1000$ МПа) [2–4]. Однако использование деформированных полуфабрикатов вместо литых заготовок приводит к увеличению стоимости деталей на 20–30 % за счет снижения коэффициента использования металла, увеличения трудозатрат из-за необходимости многопереходных операций и большого объема механической обработки [5, 6].

Экономнолегированный литейный титановый сплав ВТ40Л [7], легированный малыми количествами β -стабилизаторов и элементов внедрения (кислород и углерод), которые в сумме не превышают 10 % (по массе), обладает повышенными значениями прочности и сопротивления усталости ($\sigma_b \geq 1030$ МПа; $\sigma_{-1} \geq 260$ МПа при $N = 10^7$ циклов). При малом содержании легирующих элементов менее развита зональная и межкристаллитная ликвация, что особенно важно для фасонного литья. Экономное легирование позволяет получить мелкозернистую структуру, обеспечивающую удовлетворительный комплекс механических и эксплуатационных свойств. Сплав ВТ40Л также обладает технологичностью на уровне серийного сплава ВТ21Л, а плотностью – на 20 кг/м³ ниже за счет меньшего использования тяжелых легирующих элементов, что обеспечивает более высокие удельные характеристики [7].

С другой стороны, сплав ВТ40Л не является дорогостоящим – при его разработке основывались на следующих принципах:

- уменьшение содержания в сплаве дорогих и дефицитных легирующих элементов (V и др.);
- легирование дешевыми эвтектоидообразующими элементами (Fe, Cr);
- легирование с применением элементов внедрения (O, N) [8].

Сплав ВТ40Л относится к системе легирования Ti–Al (Mo, V, Fe, Zr, Si, O, C) и имеет $[Mo]_{\text{экв}} < 2,5$. Изделия из сплава получают без применения упрочняющей термической обработки, что обеспечивает точность геометрических размеров отливок ввиду отсутствия коробления при высоких температурах. На рис. 1 представлено место сплава ВТ40Л в номенклатуре литейных титановых сплавов на диаграмме в координатах «эквивалент алюминия–эквивалент молибдена», которые показывают склонность к выделению α_2 -фазы ($[Al]_{\text{экв}}$), степень легирования сплава β -стабилизаторами и их влияние на мартенситное превращение ($[Mo]_{\text{экв}}$) [8–10].

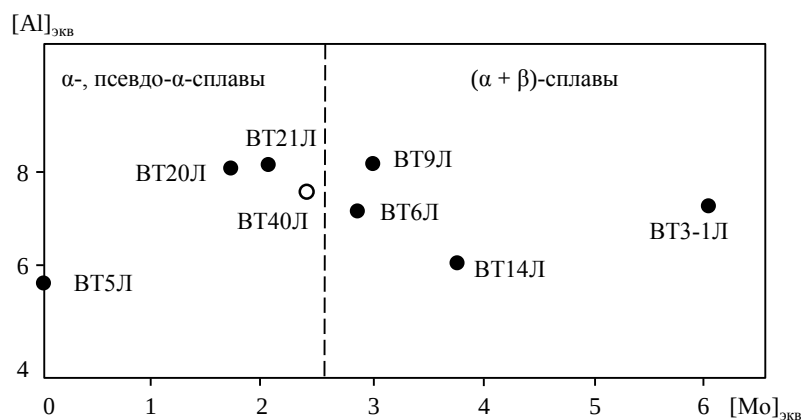


Рис. 1. Расположение литейных титановых сплавов (●) на диаграмме в координатах «эквивалент Al–эквивалент Mo» (○ – экономнолегированный сплав)

Качество исходной заготовки (слитка) является одним из самых важных факторов при изготовлении любого вида металлических заготовок. Во многом от слитка зависят свойства получаемых в дальнейшем деформированных полуфабрикатов, отливок, и, как следствие, готовых изделий. Основным показателем качества слитка является равномерность химического состава по его сечению и высоте [11, 12]. Однако требования к разности значений содержания легирующих элементов в слитках из литейных титановых сплавов не регламентированы. Поэтому в данной статье дана оценка однородности химического состава слитков вакуумно-дугового переплава из экономнолегированного титанового сплава ВТ40Л с использованием методов статистического анализа.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 8. «Легкие, высокопрочные коррозионностойкие свариваемые сплавы и стали, в том числе с высокой вязкостью разрушения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Материалы и методы

Исследования проводили на одиннадцати слитках сплава ВТ40Л, выплавленных методом двукратного вакуумно-дугового переплава. Пределы химического состава сплава по паспорту и шихтовой состав сплава ВТ40Л представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав сплава ВТ40Л

Состав	Содержание элементов, % (по массе)											
	Основные компоненты									Примеси (не более)		
	Ti	Al	Mo	V	Zr	Fe	Si	O	C	N	H	Сумма прочих примесей
Шихтовой	90,87	6,3	0,6	0,9	0,63	0,4	0,12	0,12	0,08	—	—	—
Паспортный	Основа	5,5–6,5	0,5–0,8	0,5–1,2	0,5–0,8	0,3–0,5	0,05–0,2	0,1–0,2	0,05–0,2	0,05	0,01	0,3

Для выплавки слитков использовали губчатый титан марки ТГ-110, лигатуры АМВТУ и АМТ, а также алюминий, железо, цирконий, кремний и рутиловый концентрат. Для достижения большей равномерности из шихтовых материалов формировали одинаковые по массе (500 г) и составу порционные навески. Прессование расходных электродов диаметром 100 мм проводили полунепрерывным методом в проходную матрицу на гидравлическом прессе при давлении от 13 до 15 МПа. Такой уровень давления обеспечивает необходимую сплошность прессованных электродов и не позволяет допустить падения в жидкую ванну металла нерасплавленных кусков лигатур и титановой губки. Для первого вакуумно-дугового переплава расходным электродом являлся прессованный электрод. Для второго – слиток первого переплава, закрепленный в печи донной частью вверх [14–16].

Исследования химического состава сплава проводили спектральным методом по ГОСТ 23902–79.

Результаты и обсуждение

Сплав ВТ40Л является экономнолегированным и многокомпонентным, т. е. содержит много легирующих элементов в небольших концентрациях. В связи с этим диапазоны содержания легирующих элементов в сплаве достаточно узкие, что дополнительно осложняет задачу получения слитка, соответствующего номинальному (марочному) составу сплава в любой точке своего объема. При отработке технологии

выплавки слитков из экономнолегированного литейного титанового сплава ВТ40Л методом вакуумно-дугового переплава варьировали значения тока и напряжения, а также изменяли временные параметры процесса с целью исключения возможного появления поверхностных дефектов слитков [14].

Для расчета основных технологических параметров плавки существует несколько подходов: *первый* – через глубину жидкой ванны металла [17]. Для вакуумно-дуговой плавки титановых слитков формула расчета глубины жидкой ванны выглядит следующим образом:

$$H = 5(1 - 0,25D)[1 - 0,0015(1 + 5D)(D/v)^2]v,$$

где H – глубина жидкой ванны, м; D – диаметр слитка, м; v – массовая скорость плавки, кг/с.

Поскольку массовая скорость плавки пропорциональна силе тока электрической дуги ($v = kI$, где I – сила тока дуги, кА), формулу можно упростить:

$$H = k_1 I.$$

Коэффициент k_1 для титана составляет 0,04 м/кА. Согласно научно-техническим литературным данным, указанную формулу также можно использовать для расчета глубины жидкой ванны при выплавке слитков низко- и среднелегированных титановых сплавов.

Второй подход – через массу жидкой ванны, которую можно рассчитать по формуле

$$m_b = (\pi\gamma)/2 \cdot R^2 H \text{ [кг]},$$

где γ – плотность; R – радиус слитка, м.

Выразив силу тока дуги, формулу можно упростить до вида

$$m_b = 280 \cdot R^2 I \text{ [кг]}.$$

Режимы первого переплава для слитков сплава ВТ40Л выбраны из расчета массы ванны жидкого металла, чтобы в расплавленном состоянии постоянно находились пять порций шихты (2,5 кг). Таким образом, расчетное значение силы тока дуги для первого переплава в кристаллизаторе диаметром 130 мм равно 2,1 кА.

Для второго переплава в кристаллизаторе диаметром 160 мм необходим ток большей величины ввиду того, что расходуемым электродом является слиток первого переплава, имеющий большие плотность и диаметр, чем прессованный электрод. Таким образом, расчетное значение тока принимаем равным 2,7 кА.

Из научно-технических литературных данных известно, что для нормального хода плавки, для удовлетворительного проплавления и усреднения состава слитка необходимо иметь плотность тока на расходуемом электроде $>10 \text{ А/см}^2$. Однако этот параметр ограничивается технологическими соображениями: при очень большой скорости плавки не успевают протекать процессы дегазации [18]. При рассчитанных значениях тока для первого и второго переплавов плотность тока составляет 16 и 13 А/см² соответственно.

Напряжение выбрано опытным путем и регулируется при визуальном контроле плавки на мониторе вакуумно-дуговой печи.

По указанному режиму в вакуумно-дуговой печи выплавлены восемь слитков из экономнолегированного литейного титанового сплава марки ВТ40Л (один из них представлен на рис. 2, а). Для изучения равномерности распределения легирующих элементов по высоте и по сечению слитков их подвергали механической обработке для снятия короны (донная часть слитка и боковая поверхность механической обработке не подвергались). Далее вырезали темплеты из верхней, средней и донной частей. Из каждого темплета вырезали по 5 образцов согласно схеме, представленной на рис. 2, б, в.

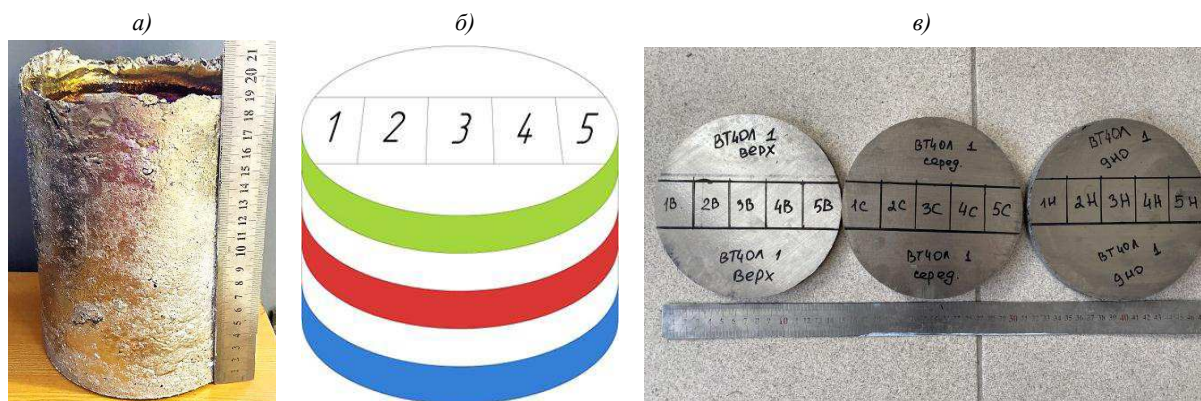


Рис. 2. Внешний вид слитка сплава BT40Л после двойного переплава (а), схема вырезки образцов (б), темплеты из слитка сплава BT40Л, размеченные под вырезку образцов (в)

Анализ полученных результатов показал, что химический состав всех исследуемых слитков из экономнолегированного литейного титанового сплава BT40Л во всех точках соответствует требованиям паспорта на сплав. Далее проводили статистическую оценку равномерности химического состава слитков методом статистического анализа с использованием контрольных карт Шухарта.

Контрольная карта Шухарта [19] – это графический метод представления и сопоставления информации, основанный на данных периодического измерения характеристик некоего процесса или продукта. Этот метод позволяет оценить «стабильность процесса», или, в данном случае, равномерность распределения химических элементов. Карты Шухарта отличаются от обычных графиков показателей процесса наличием нескольких горизонтальных линий – контрольных границ. Контрольные границы в данном случае не являются пределами содержания элементов, а рассчитываются специальным образом. Они находятся на расстоянии 3σ от центральной линии, где σ – генеральное стандартное отклонение используемой статистики. Для определения σ вычисляют выборочное стандартное отклонение или умножают выборочный размах на соответствующий коэффициент. Границы $\pm 3\sigma$ указывают на то, что $\sim 99,7\%$ значений характеристики подгрупп попадут в эти пределы при условии, что процесс стабилен. Иными словами, если все значения на карте находятся внутри контрольных границ, то с вероятностью $99,7\%$ можно считать, что процесс стабилен, или, в данном случае, что распределение элементов равномерно.

Существует несколько типов контрольных карт. В представленной статье использовали карты для количественных данных в ситуации, когда средние значения не заданы. Такой выбор обусловлен тем, что расчетный шихтовой состав невозможно во всех случаях принять за среднее значение (среднюю линию) из-за того, что во всех компонентах сплава, а особенно в титановой губке и лигатурах, могут присутствовать другие элементы в незначительных количествах, что должно было бы сместить центральную линию неким образом, однако на практике учесть все эти примеси весьма затруднительно.

Наиболее часто при статистическом анализе используют пару карты значений: средних ($\bar{X}$) и размахов (R). Размах – это разность наибольшего и наименьшего значений в подгруппе. Такая пара отражает состояние процесса через разброс (изменчивость от единицы к единице) и через расположение центра (среднее процесса).

Контрольные границы для карт средних рассчитывали по следующим формулам:

$$UCL = \bar{\bar{X}} + A_2 \bar{R} \text{ (верхняя контрольная граница);}$$

$$LCL = \bar{\bar{X}} - A_2 \bar{R} \text{ (нижняя контрольная граница);}$$

$$CL = \bar{\bar{X}} \text{ (средняя линия),}$$

где $\bar{\bar{X}}$ – среднее средних значений в подгруппе; A_2 – коэффициент для вычисления линий контрольных карт (для восьми наблюдений в подгруппе равен 0,373); $\bar{R}$ – средний размах подгруппы.

Контрольные границы для карт размахов рассчитывали по следующим формулам:

$$UCL = D_3 \bar{R} \text{ (верхняя контрольная граница);}$$

$$LCL = D_4 \bar{R} \text{ (нижняя контрольная граница);}$$

$$CL = \bar{R} \text{ (средняя линия),}$$

где D_3 и D_4 – коэффициенты для вычисления линий контрольных карт (для восьми наблюдений в подгруппе $D_3 = 0,136$, а $D_4 = 1,864$).

Далее представлены значения средних и размахов для всех легирующих элементов (табл. 2).

Таблица 2

Значения средних и размахов для слитков сплава ВТ40Л

Легирующие элементы	Al	Mo	V	Zr	Fe	Si	O	C
Средние	5,87	0,61	0,80	0,66	0,38	0,10	0,16	0,08
Размахи	0,76	0,20	0,29	0,21	0,13	0,06	0,047	0,056

Как видно из приведенных данных, средние значения для всех элементов, кроме алюминия, весьма близки к шихтовому составу. Это объясняется разницей в температурах плавления компонентов. При расчете состава сплава для алюминия закладывается небольшое увеличение его количества для нивелирования «угара».

На рис. 3 представлены контрольные карты Шухарта для средних и размахов.

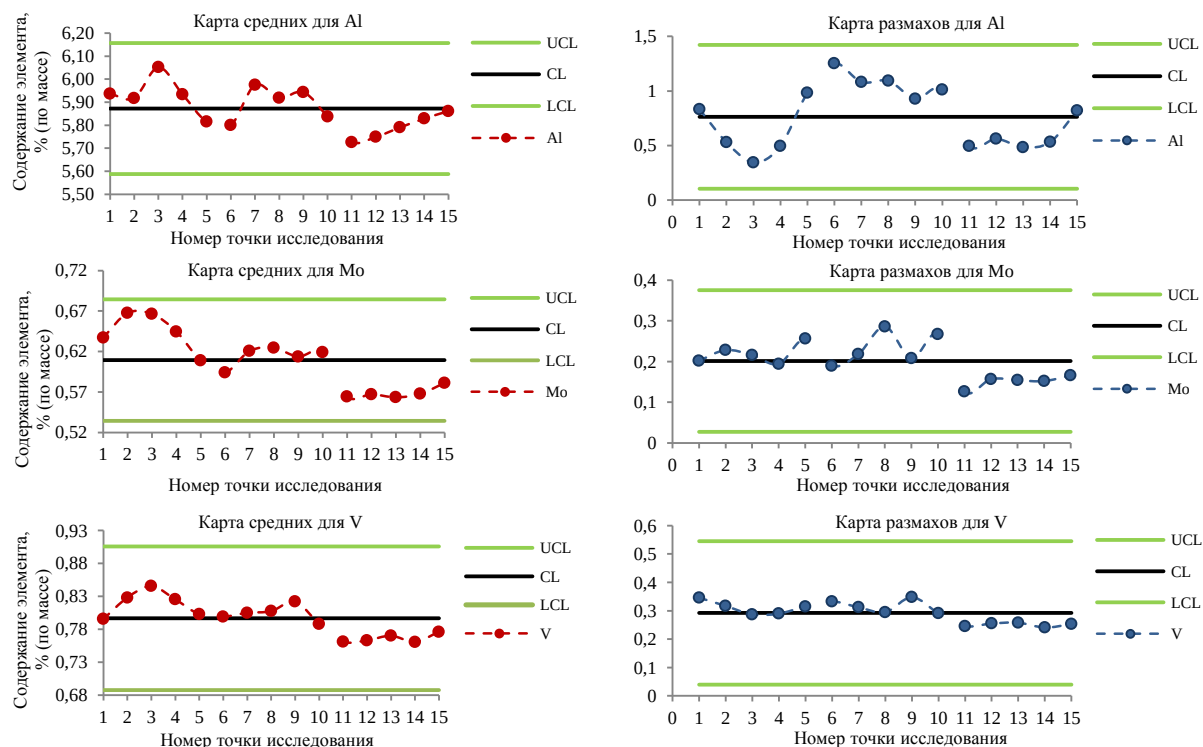


Рис. 3. Контрольные карты средних и размахов для всех легирующих элементов сплава ВТ40Л

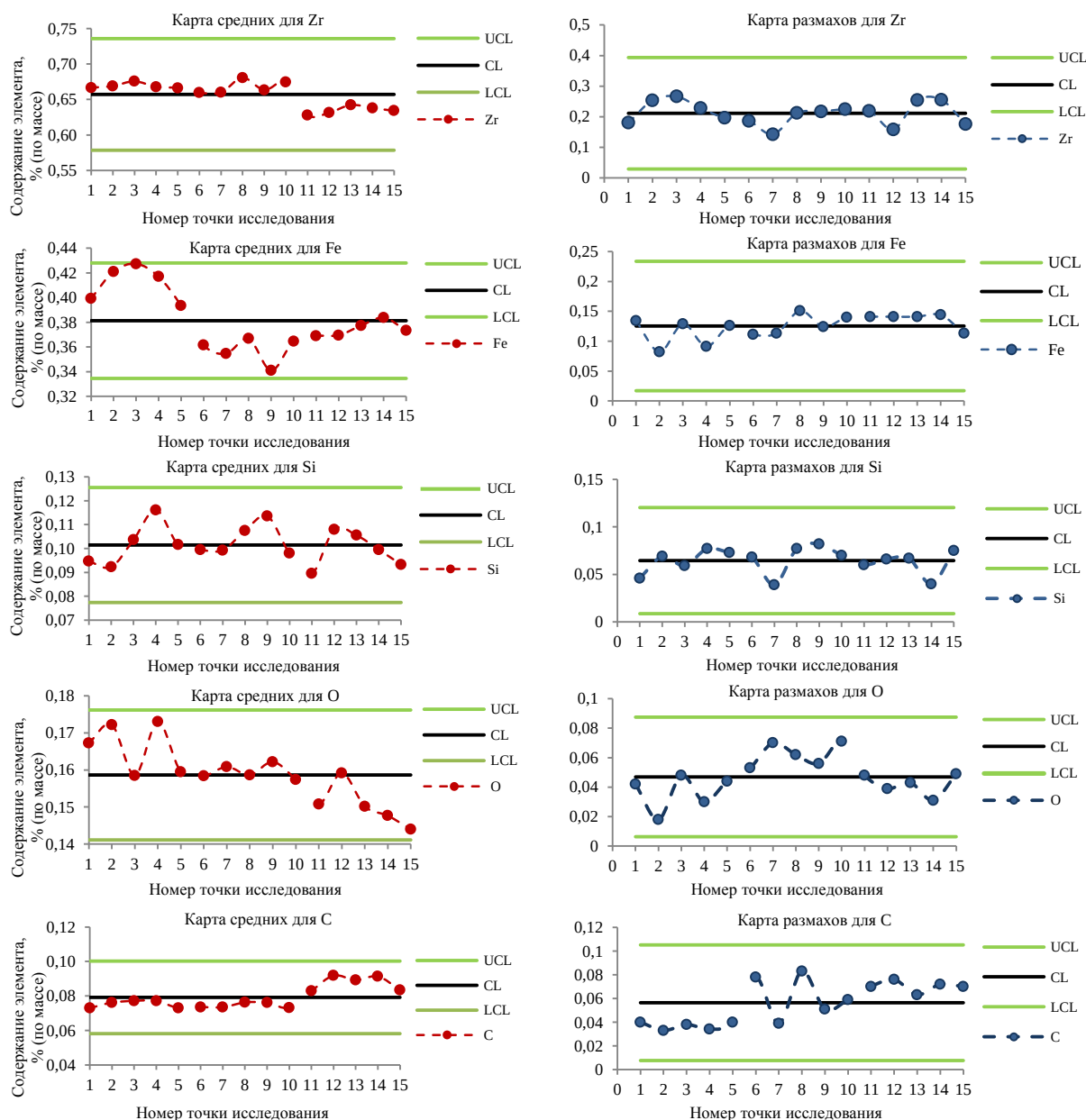


Рис. 3 (продолжение). Контрольные карты средних и размахов для всех легирующих элементов сплава ВТ40Л

Анализ контрольных карт показывает, что процесс изготовления слитков сплава ВТ40Л методом двукратного вакуумно-дугового переплава стабилен и по разбросу значений и по положению среднего. В таком случае можно оценить показатели процесса, которые характеризуют потенциальные и фактические возможности процесса удовлетворять установленным техническим допускам для значений выходного показателя качества, измеряемого по количественному признаку [20].

Для начала необходимо рассчитать собственную изменчивость процесса (т. е. зависящую только от обычных причин вариаций, не учитывающую внештатные ситуации) по следующей формуле:

$$\hat{\sigma}_i = \frac{\bar{R}}{d_2},$$

где $\bar{R}$ – средний размах подгруппы, так же как и для контрольных карт; d_2 – коэффициент для восьми измерений в подгруппе, равный 2,847.

Далее необходимо определить так называемые индексы воспроизводимости процесса: C_p и C_{pk} . Первый индекс показывает возможности процесса удовлетворять технический допуск без учета положения среднего значения, а второй – с учетом.

$$C_p = \frac{USL - LSL}{6\hat{\sigma}_i};$$

$$C_{pk} = \min\left(\frac{USL - \bar{\bar{X}}}{3\hat{\sigma}_i}, \frac{\bar{\bar{X}} - LSL}{3\hat{\sigma}_i}\right),$$

где USL – наибольшее предельное значение показателя качества, LSL – наименьшее.

В табл. 3 приведены рассчитанные значения индексов воспроизводимости процессов для всех легирующих элементов сплава ВТ40Л.

Таблица 3

Индексы воспроизводимости для слитков сплава ВТ40Л

Легирующие элементы	Al	Mo	V	Zr	Fe	Si	O	C
C_p	0,622	0,707	1,136	0,674	0,757	1,103	1,011	1,262
C_{pk}	0,535	0,595	0,962	0,642	0,710	0,873	0,836	0,567
Уровень прогнозируемого несоответствия, %	9,5–6,3	6,5–3,8	0,4–0,006	5,8–3,4	3,3–2,4	2,4–0,097	1,5–0,27	9,1–0,025

Зная индексы воспроизводимости, можно предварительно оценить качество процесса изготовления слитков в более простых единицах – уровнем несоответствия продукции в процентах (табл. 3).

Заключения

Установлено, что для обеспечения отсутствия ликвационной неоднородности по сечению и высоте в слитках из сплава ВТ40Л, полученных методом вакуумно-дугового переплава, необходимо поддерживать плотность тока для первого и второго переплавов 16 и 13 А/см² соответственно.

С точки зрения статистики для улучшения стабильности процесса выплавки существует несколько направлений, наиболее перспективным из которых, в данном случае, является снижение влияния случайных (обычных) причин изменчивости процесса. Это может быть выполнено путем поддержания равномерного распределения шихтовых элементов в процессе компактирования электродов с использованием автоматизированных систем дозаторов.

Однако при дальнейшем производстве слитков следует регулярно применять методы статистической оценки качества продукции и отслеживать изменчивость процесса.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
2. Путырский С.В., Яковлев А.Л., Ночовная Н.А., Крохина В.А. Исследование влияния различных режимов термической обработки на свойства полуфабрикатов и сварных соединений сплава ВТ22М // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-3-10.
3. Крохина В.А., Путырский С.В., Грибков М.С. Исследование структуры и механических свойств сварных соединений из титанового сплава ВТ22М // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 16.09.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-52-62.

4. Дзунович Д.А., Алексеев Е.Б., Панин П.В., Лукина Е.А., Новак А.В. Структура и свойства листовых полуфабрикатов из деформируемых интерметаллидных титановых сплавов разных классов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 17–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-17-25.
5. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // *Крылья Родины*. 2019. № 7–8. С. 54–58.
6. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник. М.: ВИЛС; МАТИ, 2009. 520 с.
7. Авиационные материалы: справочник в 12 т. / под общ. ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2010. Т. 6: Титановые сплавы. 96 с.
8. Тарасенко Е.Н., Проходцева Л.В., Рудаков А.Г. Высокопрочный экономнолегированный титановый сплав с повышенной долговечностью для точного фасонного литья // *Авиационные материалы и технологии*. 2005. № 2. С. 37–42.
9. Ясинский К.К., Тарасенко Е.Н. Новый высокопрочный литейный титановый сплав ВТ40Л // *Авиационные материалы и технологии*. 2007. № 1. С. 58–60.
10. Кочетков А.С., Ночовная Н.А., Боков К.В. Особенности процесса получения отливок из экономнолегированного литейного титанового сплава ВТ40Л // *Труды ВИАМ*. 2016. № 3. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-4-4.
11. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
12. Ширяев А.А., Ночовная Н.А. Исследование структуры и химического состава слитков опытного высоколегированного титанового сплава // *Труды ВИАМ*. 2015. № 9. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.09.2022).
13. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 7–17.
14. Каблов Д.Е., Панин П.В., Ширяев А.А., Ночовная Н.А. Опыт использования вакуумно-дуговой печи ALD VAR L200 для выплавки слитков жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № 2 (31). С. 27–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-27-33.
15. Кочетков А.С., Панин П.В., Ночовная Н.А., Макушина М.А. Исследование химической неоднородности слитков бета-затвердевающего TiAl-сплава вариативного состава // *Металлург*. 2020. № 9. С. 93–100.
16. Дуюнова В.А., Оглодков М.С., Путырский С.В., Кочетков А.С., Зуева О.В. Современные технологии выплавки слитков титановых сплавов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.09.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-30-40.
17. Добаткин В.И., Аношкин Н.Ф., Андреев А.Л., Бочвар Г.А., Мусатов М.И., Тетюхин В.В., Чистяков Е.П. Слитки титановых сплавов. М.: Металлургия, 1966. 287 с.
18. Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П., Козлов В.М. Металлургия титана. М.: Металлургия, 1971. 320 с.
19. ГОСТ Р 50779.42–99. Статистические методы. Контрольные карты Шухарта. М.: Изд-во стандартов, 1999. 32 с.
20. ГОСТ Р 50779.44–2001. Статистические методы. Показатели возможностей процессов. Основные методы расчета. М.: Изд-во стандартов, 2001. 16 с.

References

1. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. Reports of XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
2. Putyrskiy S.V., Yakovlev A.L., Nochovnaya N.A., Krokhina V.A. Research of different heat treatment modes influence on properties of semi-finished products and welded joints from titanium alloy VT22M. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-3-10.
3. Krokhina V.A., Putyrskiy S.V., Gribkov M.S. Analysis of structure and mechanical properties of welded joint from titanium alloy VT22M. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 16, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-52-62.

4. Dzunovich D.A., Alekseyev E.B., Panin P.V., Lukina E.A., Novak A.V. Structure and properties of sheet semi-finished products from various wrought intermetallic titanium alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 17–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-17-25.
5. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
6. Ilyin A.A., Kolachev B.A., Polkin I.S. Titanium alloys. Composition, structure, properties: a reference book. Moscow: VILS; MATI, 2009, 520 p.
7. Aviation materials: a reference book in 12 vols. Ed. E.N. Kablov. 7th ed., rev. and add. Moscow: VIAM, 2010, vol. 6: Titanium alloys, 96 p.
8. Tarasenko E.N., Prokhodtseva L.V., Rudakov A.G. High-strength economically alloyed titanium alloy with increased durability for precision shaped casting. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2005, no. 2, pp. 37–42.
9. Yasinsky K.K., Tarasenko E.N. New high-strength cast titanium alloy VT40L. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2007, no. 1, pp. 58–60.
10. Kochetkov A.S., Nochovnaya N.A., Bokov K.A. Specifics of production process of VT40 titanium alloy castings. *Trudy VIAM*, 2016, no. 3, paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-4-4.
11. Nochovnaya N.A., Bazyleva O.A., Kablov D.E., Panin P.V. Intermetallic alloys based on titanium and nickel. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2018, 308 p.
12. Shiryayev A.A., Nochovnaya N.A. Study of structure and chemical composition of pilot high-alloyed titanium alloy ingots. *Trudy VIAM*, 2015, paper no. 9, no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 23, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-6-6.
13. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.
14. Kablov D.E., Panin P.V., Shiryayev A.A., Nochovnaya N.A. The use of ADL VAR L200 vacuum-arc furnace for ingots fabrication of high-temperature titanium aluminides base alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. 2, pp. 27–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-27-33.
15. Kochetkov A.S., Panin P.V., Nochovnaya N.A., Makushina M.A. Investigation of the chemical inhomogeneity of ingots of a beta-hardening TiAl-alloy of variable composition. *Metallurg*, 2020, no. 9, pp. 93–100.
16. Duyunova V.A., Oglodkov M.S., Putyrskiy S.V., Kochetkov A.S., Zueva O.V. Modern technologies for melting titanium alloy ingots (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 15, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-30-40.
17. Dobatkin V.I., Anoshkin N.F., Andreev A.L., Bocharov G.A., Musatov M.I., Tetyukhin V.V., Chistyakov E.P. Ingots of titanium alloys. Moscow: Metallurgiya, 1966, 287 p.
18. Sergeev V.V., Galitsky N.V., Kiselev V.P., Kozlov V.M. Titanium metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1971, 320 p.
19. State Standard R 50779.42–99. Statistical methods. Shewhart control charts. Moscow: Publishing house of standards, 1999, 32 p.
20. State Standard R 50779.44–2001. Statistical methods. Process capability indicators. Basic methods of calculation. Moscow: Publishing house of standards, 2001, 16 p.

Информация об авторах

Макушина Марина Александровна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Виноградов Илья Дмитриевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Marina A. Makushina, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexey S. Kochetkov, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ilya D. Vinogradov, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 27.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 01.11.2022.
The article was submitted 27.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 01.11.2022.

Научная статья

УДК 669.721.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-37-47

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И МЕТОДЫ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ (обзор)

З.П. Уридия¹, М.С. Токарев¹, А.А. Леонов¹, Н.В. Трофимов¹

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

Аннотация. Рассмотрены тенденции современных технологий изготовления магниевых сплавов и изделий из них. Представлены результаты исследований и разработанных технологий зарубежных ученых и мировых компаний в области магниевых сплавов и материалов на основе магния. Исследования сосредоточены на селективном лазерном сплавлении (СЛС), поскольку с его помощью возможно формировать высокоточные детали любой формы. Тонкодисперсные порошки из магния или магниевого сплава, используемые для СЛС, трудно изготовить из-за их быстрого окисления. В связи с данной особенностью все большее внимание уделяется технологии с использованием проволоки. В обзоре рассмотрены такие технологии, как лазерная наплавка и газодинамическое напыление. Представленные исследования и разработки позволяют расширить области применения и в перспективе освоить усовершенствованные традиционные и современные перспективные аддитивные технологии.

Ключевые слова: магниевый сплав, аддитивное производство, селективное лазерное сплавление, лазерная наплавка и распыление, газодинамическое напыление

Для цитирования: Уридия З.П., Токарев М.С., Леонов А.А., Трофимов Н.В. Тенденции развития современных технологий изготовления и методы усовершенствования свойств поверхности магниевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-37-47.

Scientific article

TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF MODERN MANUFACTURING TECHNOLOGIES AND METHODS FOR IMPROVING THE SURFACE PROPERTIES OF MAGNESIUM ALLOYS (review)

Z.P. Uridiya¹, M.S. Tokarev¹, A.A. Leonov¹, N.V. Trofimov¹

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

Abstract. The trends of modern technologies for the manufacture of magnesium alloys and products from them are considered. The results of research and developed technologies of foreign scientists and world companies in the field of magnesium alloys and magnesium-based materials are presented. Research is focused on selective laser melting (SLM), since it is possible to form high-precision parts of any shape with it help. The fine magnesium or magnesium alloy powders used for SLM are difficult to manufacture due to their rapid oxidation. In connection with this feature, more and more attention is paid to the technology of using wire. The review considers such technologies as laser cladding and gas-dynamic spraying. The presented research and development will expand the scope of application and, in the future, master improved traditional and modern promising additive technologies.

Keywords: magnesium alloy, additive manufacturing, selective laser melting, laser cladding and sputtering, gas-dynamic spraying

For citation: Uridiya Z.P., Tokarev M.S., Leonov A.A., Trofimov N.V. Trends in the development of modern manufacturing technologies and methods for improving the surface properties of magnesium alloys (review). Trudy VIAM, 2022, no. 11 (117), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-37-47.

Введение

Магниевого сплавы благодаря своим уникальным характеристикам (низкая плотность, высокая удельная прочность, хорошая демпфирующая способность и др.) имеют большой потенциал для применения в авиационной, аэрокосмической, автомобильной и электронной промышленности. Однако из-за недостаточно высокой жидкотекучести из магниевых сплавов трудно изготовить отливки сложной геометрической конфигурации. Применение магниевых сплавов также ограничено для деталей, подверженных сильному трению, износу и воздействию агрессивных сред, из-за низкой твердости поверхности и невысокой коррозионной стойкости.

Аддитивное производство, как передовая технология, представляет интерес, поскольку является процессом, позволяющим создавать объект соединением материала (слой за слоем) по данным трехмерной модели. Преимуществом аддитивного производства деталей, по сравнению с традиционной технологией, является отсутствие необходимости в изготовлении литейной формы.

Для устранения поверхностных дефектов на отливках из магниевых сплавов рекомендуется использовать методы плакирования или поверхностного легирования, а также газодинамическое напыление.

3D-печать из магния и его сплавов

С развитием технологии аддитивного производства и в связи с высоким спросом на высококачественные детали из магниевого сплава проведен анализ научно-технической литературы в области производства магния и его сплавов [1–13]. Исследования сосредоточены на селективном лазерном сплавлении (СЛС), поскольку с его помощью возможно формировать высокоточные детали любой формы. Однако из-за низкой скорости осаждения и ограниченного размера устройства затруднено изготовление крупномасштабных деталей из магниевого сплава. Кроме того, тонкодисперсные порошки из магния или магниевого сплава, используемые для СЛС, трудно изготовить из-за их быстрого окисления, что может привести к возгоранию. В связи с данной особенностью все больше внимания уделяется технологии с использованием проволоки [14].

В технологии аддитивного производства проволоки (WAAM) в качестве исходного сырья используется металлическая проволока, электрическая дуга – в качестве источника тепла, а также станки с числовым программным управлением – для системы движения. Этот метод обеспечивает высокую производительность и отсутствие ограничений по размерам формируемых деталей и используется при производстве стали, титановых и алюминиевых сплавов. Для магниевого сплава марки AZ31 опробован процесс переноса холодного металла WAAM–CMT (CMT – это модифицированный процесс газовой дуговой сварки, при котором проволока намеренно втягивается в сопло устройства подачи проволоки после возникновения короткого замыкания, что приводит к снижению интенсивности теплового потока во время плавления и затвердевания металла, поэтому процесс CMT обладает большим потенциалом для аддитивного производства магниевых сплавов из-за его низкой температуры плавления).

В работах [15, 16] на примере образца из сплава AZ31, осажденного методом WAAM–CMT, подробно обсуждается эволюция микроструктуры и ее влияние на механические свойства сплава.

В качестве присадочного материала использовали проволоку диаметром 1,2 мм из магниевого сплава AZ31, имеющего следующий химический состав, определенный с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой:

Содержание элементов, % (по массе)							
Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni
Основа	2,54	0,67	0,4	0,027	0,021	0,00089	0,00073

В качестве подложки использовали прокатный лист из сплава AZ31 размером 250×40×8 мм. Стенку образца из сплава AZ31 наплавляли с помощью метода WAAM. Схема системы холодного переноса металла (WAAM–CMT) представлена на рис. 1.

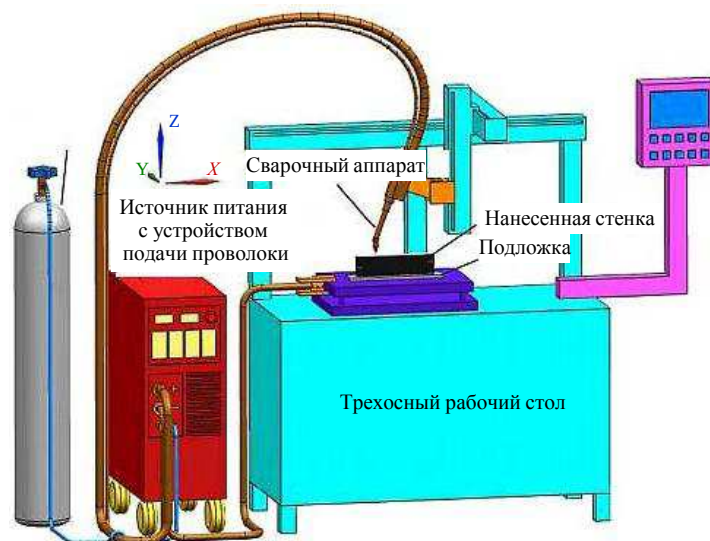


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки, разработанной для процесса холодного переноса металла (WAAM–CMT)

Внешний вид отпечатанной стенки представлен на рис. 2.



Рис. 2. Внешний вид тонкой стенки из магниевого сплава AZ31, наплавленной с помощью процесса холодного переноса металла (WAAM–CMT)

Образец из сплава AZ31 представлен послойно собранными элементами (рис. 3). В средней части образца – множество равномерных канавок, параллельных направлению движения X . Толщина каждого слоя в среднем ~2,26 мм. В верхней и нижней части образца наблюдаются выпуклость и коллапс, вызванный различием энергии теплового потока. Микроструктура каждого слоя (кроме верхнего) состоит из последовательно расположенных столбчатых дендритов (рис. 3, в–е). Верхний слой представляет собой

равноосные дендриты (рис. 3, а, б). В связи с дендритным строением структуры наблюдается тенденция к анизотропии микротвердости и механических свойств (см. таблицу).

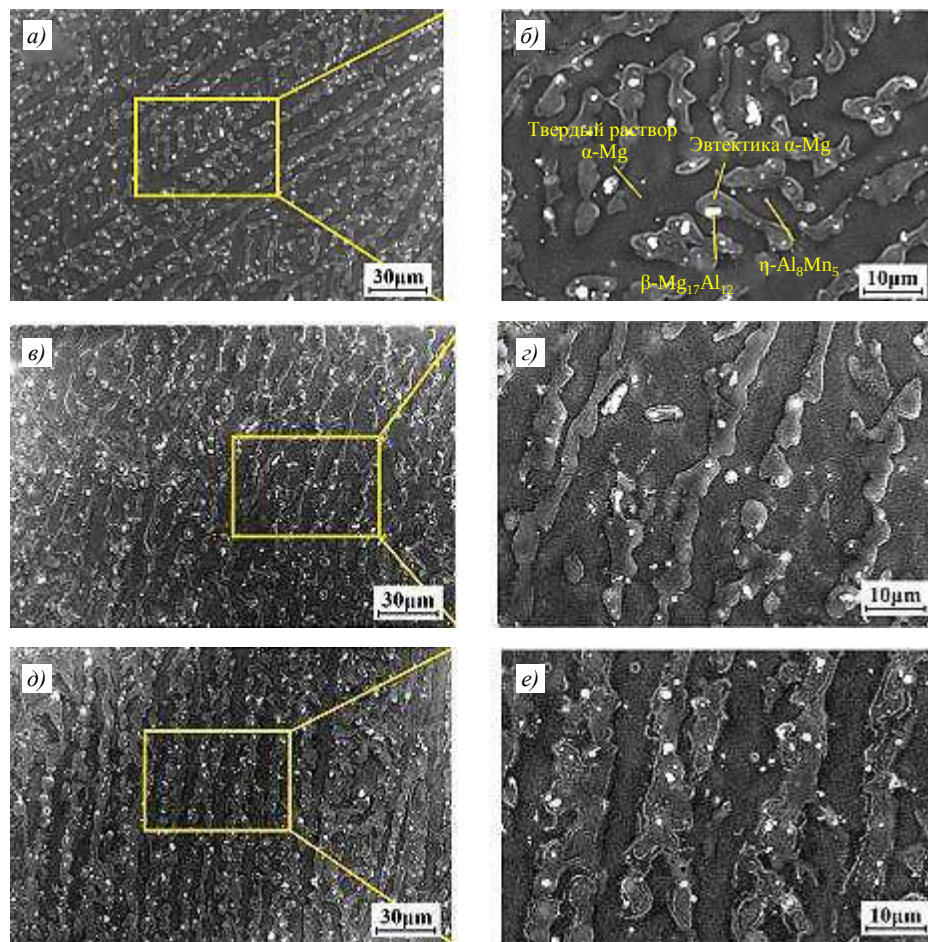


Рис. 3. Микроструктура с разной степенью увеличения продольного сечения (плоскость XZ) тонкой стенки образца из магниевого сплава AZ31: а, б – верхняя область; в, г – средняя область; д, е – нижняя область

**Прочность при растяжении тонкой стенки образца из магниевого сплава AZ31,
полученного в процессе переноса холодного металла (WAAM–CMT),
в сравнении с кованым и литым состоянием**

Условия изготовления	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел текучести, МПа	Удлинение, %
WAAM–CMT (направление строительства – линия Z)	210	131,5	10,5
WAAM–CMT (направление движения – линия X)	152	71,0	7,5
Кованый сплав	234	131,0	6,0
Литой сплав	152	71,0	4,8

Традиционное изготовление магниевых сплавов

В настоящее время на металлургических предприятиях широко применяется метод гравитационного литья магниевых сплавов. Технологические процессы плавки магниевых сплавов как под защитой флюсов, так и при перспективной бесфлюсовой

плавке в защитной атмосфере при литье в кокиль с внутренними песчаными стержнями и в формы из песчано-глинистых и холоднотвердеющих смесей, освоены на предприятиях отрасли и позволяют получать крупногабаритные отливки.

Методы совершенствования свойств поверхности магниевых сплавов

По данным литературных научно-технических источников [17–19], на протяжении XX в. распространенным способом устранения литейных дефектов на поверхности отливок из магниевых сплавов являлся метод аргоно-дуговой заварки. В настоящее время получили развитие такие методы, как заварка неплавящимся электродом в среде защитных инертных газов, сварка плавящимся электродом в среде защитных газов, контактная точечная сварка и сварка трением с перемешиванием.

К методам совершенствования свойств поверхности можно отнести лазерную наплавку и газодинамическое напыление тонкодисперсных порошков.

Лазерная наплавка и распыление магниевых сплавов

Поверхность магниевых сплавов может быть улучшена путем плакирования или поверхностного легирования. Лазерная плакировка – это метод, при котором более прочный материал наносится либо методом предварительного размещения, либо методом синхронной подачи порошков на поверхность материала подложки с целью улучшения эксплуатационных характеристик сплава. Лазерная плакировка и лазерное легирование являются общими терминами, но между поверхностной плакировкой и поверхностным легированием существует разница. Наплавка – это процесс нанесения твердого и износостойкого материала на поверхность более мягкого материала подложки без ее плавления или оплавления со степенью смешения $<5\%$. В случае поверхностного легирования материал покрытия и часть материала подложки расплавляются и перемешиваются, образуя новый слой со степенью смешения $>5\%$.

Одна и та же установка может быть использована для наплавки и легирования поверхности. Различаются параметры процесса, влияющие на качество плакированного или легированного слоя. К ним относятся: мощность лазера, скорость сканирования, диаметр лазерного пятна, расход аргона и частота лазерного луча. Для плакировки и легирования используются определенные типы маломощных лазеров. Применение лазеров высокой мощности может привести к испарению подложки из магниевых сплавов.

При проведении литературного научно-технического анализа выявлены разработки в области металлических покрытий, сплавов, композитных покрытий с металлической матрицей и покрытий с добавлением оксида редкоземельного элемента, а также покрытий, армированных наночастицами, и др.

Для плакирования магниевых сплавов используют: Al, Ti, Si, Co, Cr, Fe, Zn, Zr, Ni и Cu и сплавы этих металлов. Наиболее широко используется алюминий, так как его физические характеристики схожи с характеристиками магниевых сплавов. Для покрытий используются керамические материалы: TiB_2 , TiC, WC, SiC, TiN, а также оксиды металлов: Al_2O_3 , La_2O_3 , V_2O_5 .

Лазерную наплавку и легирование осуществляют материалом в виде порошков; паст, в которых порошки предварительно смешаны со связующим, или проволоки. Способ подачи сырья может быть вертикальным, под углом 45° к лучу лазера одновременно с подачей инертного газа или без него. Лазерный источник воздействует вертикально на поверхность материала и образуется слой покрытия, имеющий хорошую металлическую связь с подложкой и обладающий хорошими показателями твердости, износостойкости и коррозионной стойкости по сравнению с подложкой из магниевых сплавов.

Выбор материала является сложной задачей. По этой причине для наплавки магниевого сплава следует выбирать материал, имеющий аналогичные физические свойства, хорошую смачиваемость, аналогичный температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и почти такой же модуль упругости, что и магниевый сплав.

Распыление связующего – это процесс аддитивного производства, при котором капли жидкого связующего агента выборочно осаждаются для соединения частиц, распределенных по слою порошка. Одним из преимуществ распыления связующего является возможность изготавливать конструкции при комнатной температуре. При этом возможно включение органических, биологически активных или гидратированных молекул в основной объем. Процесс печати изделия осуществляется путем нанесения слоя порошка на рабочую пластину с последующим нанесением связующего вещества, которое затвердевает и связывает частицы вместе. Процесс повторяется слой за слоем, пока не будет получена желаемая геометрическая форма изделия. Струя связующего имеет идеальный размер частиц порошка в диапазоне 15–35 мкм и приблизительное разрешение 20–30 мкм [20–23].

Распыление без связующего – это процесс, при котором капиллярные силы в порошке действуют как связующее, удерживая частицы порошка (рис. 4). Для склеивания слоев чистого магниевого порошка используют растворитель. Осажденный материал подвергают спеканию при температуре 650 °С, после термической обработки деталь не имеет загрязнений от растворителя. Струйная печать без связующего используется для изготовления изделий из сплава системы Mg–Zn–Zr с пористостью 29 % и средним размером пор 15 мкм. Прочность такого материала прямо пропорциональна времени выдержки и продолжительности спекания. При использовании струйной обработки без связующего удалось достичь значений прочности при сжатии 174 МПа и модуля упругости 18 ГПа. Технология может применяться для изготовления изделий из композиционных материалов [24].

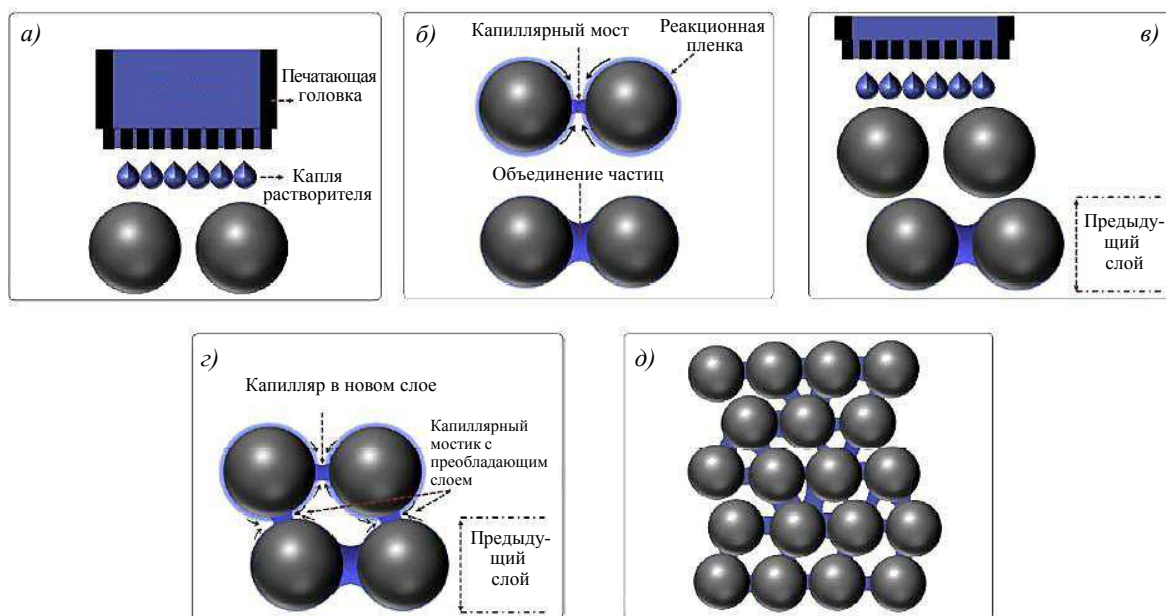


Рис. 4. Принцип струйного осаждения без связующего: а – осаждение растворителем; б – образование капиллярных мостиков между влажными частицами; в – растекание следующего слоя порошка; г – капиллярное действие с образованием мостиков между частицами в новом и предыдущем слоях; д – полностью развитая твердая структура, образующаяся после сушки и спекания

Газодинамическое напыление тонкодисперсных порошков

Новым методом, впервые опробованным в отечественном производстве, является метод устранения литейных дефектов магниевого литья газодинамическим напылением тонкодисперсных порошков. Этот метод особенно перспективен при производстве крупногабаритных отливок сложной конфигурации. Образование покрытия происходит с помощью сверхзвукового сопла установки ДИМЕТ Д 404 (рис. 5), когда воздушно-порошковая струя под давлением направляется на поверхность отливки или детали, где ускоренные высокодисперсные частицы порошка образуют покрытие.

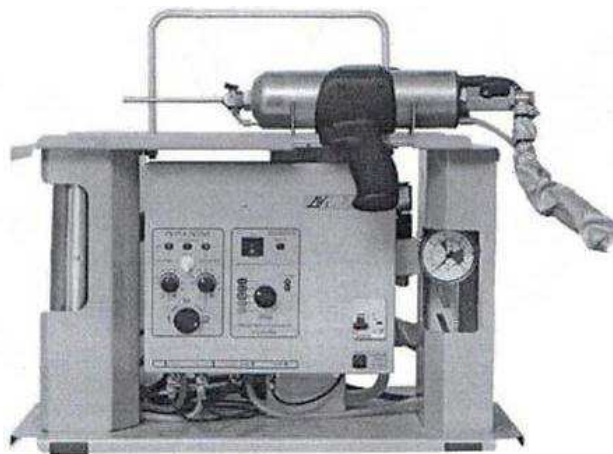


Рис. 5. Установка ДИМЕТ Д 404 для газодинамического напыления порошков

В качестве материалов для напыления на образцы из сплава МЛ5 выбраны три (№ 1–3) различные по составу высокодисперсные смеси алюминиевого порошка с разным содержанием (10; 20 и 30 %) электрокорунда (Al_2O_3) и двухслойное покрытие, состоящее из слоя смеси алюминиевого порошка с электрокорундом и слоя чистого алюминия. Режим напыления для всех смесей выбран одинаковый. Для порошка из чистого алюминия гранулометрический состав составлял 95 % гранул размером от 5 до 50 мкм; для корунда: 25 % гранул размером от 10 до 25 мкм. Подготовку поверхности перед напылением проводили с помощью пескоструйной очистки. Как показали результаты испытаний, степень сцепления напыленного слоя с матрицей сплава МЛ5-Т4 высокая – отрыва напыленного слоя от основного материала и разрушения образцов не происходит, за исключением двухслойного покрытия состава: $Al + Al_2O_3$ + слой порошка чистого алюминия.

Авторами данной статьи при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ исследована коррозионная стойкость образцов с покрытиями четырех составов в сравнении с базовыми образцами в камере солевого тумана (КСТ) при постоянной температуре 35 °С с распылением 5%-ного раствора NaCl в течение 72 ч, а также адгезия лакокрасочного покрытия к поверхности напыленных образцов. По результатам рентгеноструктурного фазового анализа и идентичности фазового состава четырех порошков следует считать оптимальным состав мелкодисперсного алюминиевого порошка: $Al + 10\% Al_2O_3$.

После проведенного газодинамического напыления мелкодисперсной смеси выбранного состава на поверхности образца образовался плотный слой толщиной от 1,1 до 4,55 мм. Проведенный металлографический анализ позволил выявить в структуре покрытия три зоны: слой собственно покрытия, переходный слой между матрицей (основой сплава) и покрытием и поверхностный слой матрицы сплава. Структура матрицы

образца при этом не изменяется. В зоне сцепления напыленного покрытия с основным материалом при увеличении $\times 50$ и $\times 200$ несплошностей, пор, разрывов, трещин и других дефектов не обнаружено (рис. 6). Покрытие имеет однородную поверхность.

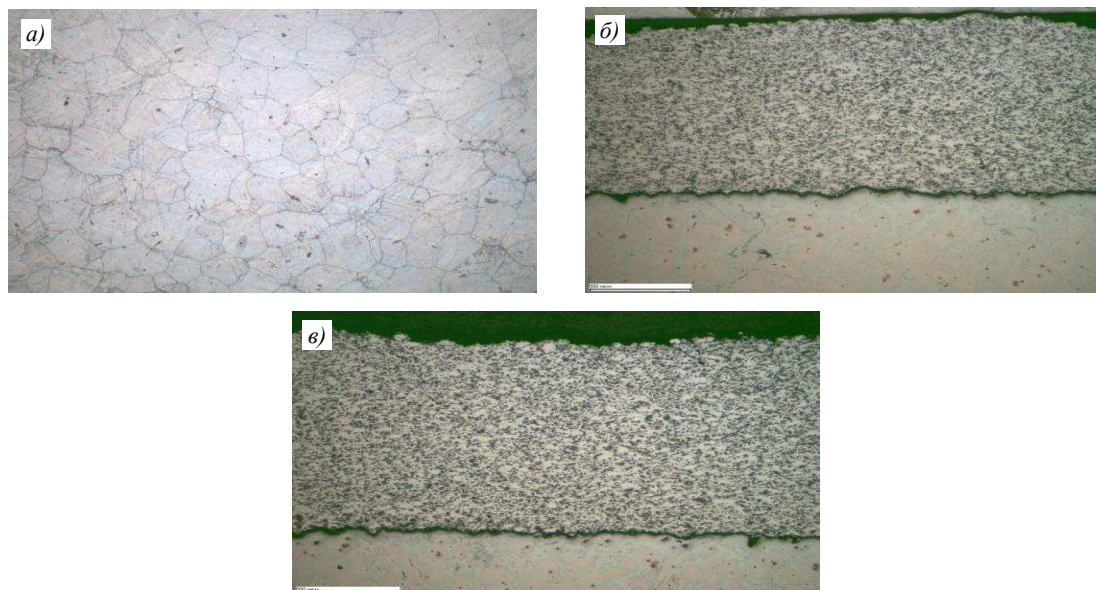


Рис. 6. Структура напыленного слоя: а – базовый образец сплава без напыления ($\times 200$); б, в – зона сцепления напыленного покрытия ($\times 50$) с основным материалом отливки при толщине напыленного слоя 1,1–1,2 (б) и 1,3–1,4 мм (в)

Исследованы механические свойства экспериментальных образцов, полученных методом напыления. Изготовлены плоские и цилиндрические базовые образцы без напыления и экспериментальные образцы с утонением стенки на 25 и 50 % от стандартной толщины. Экспериментальные образцы после утонения доведены до стандартных значений методом газодинамического напыления смеси состава: Al + 10 % Al_2O_3 . Толщина напыленного слоя при 25 %-ном утонении составляла 2,2; 2,3 и 2,4 мм; при 50 %-ном утонении: 4,22–4,55 мм. Механические испытания при растяжении проводили по ГОСТ 1497–84. Средние значения предела прочности плоских базовых образцов без напыления составили 214–220 МПа, цилиндрических образцов: 208 МПа. При напылении 25 %-ного слоя от толщины базового образца предел прочности плоских образцов составил 210 МПа, цилиндрических образцов: 179 МПа. При напылении 50 % от толщины базового образца предел прочности цилиндрических образцов составил 115 МПа. Предел текучести при растяжении практически не изменился при различных толщинах напыленного слоя. Установлено повышение предела текучести при сжатии в среднем в 1,5–1,7 раза.

Заключения

В связи с высоким спросом потребителей на высококачественные детали из магниевых сплавов весьма актуальными являются методы усовершенствования свойств поверхности отливок (деталей), позволяющие устранить поверхностные дефекты и улучшить их эксплуатационные характеристики.

Впервые разработанный для магниевых сплавов метод газодинамического напыления тонкодисперсных алюминиевых порошков на магниевые отливки по результатам исследований рекомендован для устранения поверхностных дефектов и негерметичности сложноконтурных отливок из сплава МЛ5.

Метод газодинамического напыления тонкодисперсных алюминиевых порошков на магниевые отливки имеет ряд преимуществ перед методом заварки дефектов и наплавки поверхности: отливка не подвергается технологическому нагреву, в результате чего не происходит коробления, изменения микроструктуры отливки и, как следствие, снижения механических свойств.

Благодарности

Коллектив авторов выражает благодарность сотрудникам ИЦ НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, участвовавшим в выполнении исследований и испытаний.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Белов Е.В., Трапезников А.В., Леонов А.А., Зайцев Д.В. Особенности упрочнения и кинетика старения литейного алюминиевого высокопрочного сплава на основе системы Al–Si–Cu–Mg // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 11.05.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.
2. Каблов Е.Н., Акинина М.В., Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Леонов А.А. Исследование особенностей фазового состава и тонкой структуры литейного магниевого сплава МЛ19 в литом и термообработанном состояниях // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-17-24.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Заводов А.В., Ефимочкин И.Ю. Формирование структуры твердых сплавов на основе системы WC–Co с субмикронным зерном в присутствии ингибирующих добавок // *Труды ВИАМ*. 2020. № 4–5 (88). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-89-99.
5. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
6. Козлов И.А., Виноградов С.С., Тарасова К.Г., Кулюшина Н.В., Манченко В.А. Плазменное электролитическое оксидирование магниевых сплавов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 23–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36.
7. Истомин А.В., Колышев С.Г. Электростатический метод формования ультратонких волокон тугоплавких оксидов // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 40–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-40-46.
8. Song B., Dong S., Zhang B., Liao H., Coddet C. Effects of processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V // *Materials Desing*. 2012. No. 35. P. 120–125.
9. Takagi H., Sasahara H., Abe T. et al. Material-property evaluation of magnesium alloys fabricated using wire-and-arc-based additive manufacturing // *Additive Manufacturing*. 2018. No. 24. P. 498–507.
10. Wei K., Wang Z., Zeng X. Influence of element vaporization on formability, composition, microstructure, and mechanical performance of the selective laser melted Mg–Zn–Zr components // *Materials letters*. 2015. No. 156. P. 187–190.
11. Bär F., Berger L., Jauer L. et al. Laser additive manufacturing of biodegradable magnesium alloy WE43: a detailed microstructure analysis // *Acta Biomaterialia*. 2019. No. 98. P. 36–49.
12. Манакари В., Паранде Г., Гупта М. Селективное лазерное плавление порошков магния и магниевых сплавов. Обзор // *Металлы*. 2016. № 7. С. 2–3.
13. Lin X., Huang W. Highly efficient metal additive manufacturing technology applied in the field of aviation // *Materials China*. 2015. No. 34. P. 684–688.
14. Dong H., Yong B., Chjan D. et al. Experimental study of selective laser melting of bulk pure // *Manufacturing process*. 2015. No. 30. P. 1298–1304.
15. Guo J., Zhou Y., Liu K. et al. Additive manufacturing by magnesium alloy AZ31 wire arc: grain grinding by adjusting pulse frequency // *Materials*. 2016. No. 9. P. 823–824.

16. Knezovis N., Topis A. Additive production of wire and arc – new achievement in production // Springer international publishing. 2019. No. 36. P. 65–71.
17. Zhang H., Hu S., Wang Z., Liang Y. The effect of welding speed on the microstructures of the deposited coating of magnesium alloy AZ31 by cold metal transfer // Materials Design. 2015. No. 86. P. 894–901.
18. Hu S., Zhang H., Wang Z. et al. Arc characteristics during cold metal transfer welding with magnesium alloy wire AZ31 // Journal Manufacturing process. 2016. No. 24. P. 298–306.
19. Vyasraj M., Gururaj P., Manoj G. Selective Laser Melting of Magnesium and Magnesium Alloy Powders: A Review // Metals. 2016. No. 51. P. 1–35.
20. Vorndran E., Moseke C., Gbureck U. 3D printing of ceramic implants // Materials Research Society Bulletin. 2015. No. 40. P. 127–136.
21. Meininger S., Moseke C., Spatz K. et al. Effect of strontium substitution on the material properties and osteogenic potential of 3D powder printed magnesium phosphate scaffolds // Materials Science and Engineering. 2019. No. 98. P. 1145–1158.
22. Meininger S., Mandal S., Kumar A. et al. Strength reliability and in vitro degradation of three-dimensional powder printed strontium-substituted magnesium phosphate scaffolds // Acta Biomaterialia. 2016. No. 31. P. 401–411.
23. Salehi M., Maleksaeedi S., Sapari M.A.B. et al. Additive manufacturing of magnesium–zinc–zirconium (ZK) alloys via capillary-mediated binderless three-dimensional printing // Materials Desing. 2019. No. 169. P. 115–124.
24. Мухина И.Ю., Мухаметов А.А.-Х., Кошелев А.О. Устранение поверхностных литейных дефектов на отливках из магниевых сплавов методом газодинамического напыления // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 4. С. 34–39.

References

1. Kablov E.N., Belov E.V., Trapeznikov A.V., Leonov A.A., Zaitsev D.V. Strengthening features and aging kinetics of high-strength cast aluminum alloy AL4MS based on Al–Si–Cu–Mg system. Aviation materials and technologies, 2021, no. 2 (63), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 11, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.
2. Kablov E.N., Akinina M.V., Volkova E.F., Mostyaev I.V., Leonov A.A. The research of aspects of phase composition and fine structure of magnesium alloy ML9 in the as-cast and heat-treated conditions. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2020, no. 2 (59), pp. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-17-24.
3. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». Aviacionnye materialy i tehnologii, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Kablov E.N., Lukina E.A., Zavodov A.V., Efimochkin I.Yu. The formation of structure in ultrafine WC–Co carbide material in the presence of inhibitory additives. Trudy VIAM, 2020, no. 4–5 (88), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-89-99.
5. Kablov E.N., Bondarenko Yu.A., Echin A.B. Development of technology of cast superalloys directional solidification with variable controlled temperature gradient. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2017, no. S, pp. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
6. Kozlov I.A., Vinogradov S.S., Tarasova K.G., Kulyushina N.V., Manchenko V.A. Plasma electrolytic oxidation of magnesium alloys (review). Aviacionnye materialy i tehnologii, 2019, no. 1 (54), pp. 23–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36.
7. Istomin A.V., Kolyshev S.G. Electrostatic method of forming ultrathin fibers of refractory oxides. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2019, no. 2 (55), pp. 40–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-40-46.
8. Song B., Dong S., Zhang B., Liao H., Coddet C. Effects of processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V. Materials Desing, 2012, no. 35, pp. 120–125.

9. Takagi H., Sasahara H., Abe T. et al. Material-property evaluation of magnesium alloys fabricated using wire-and-arc-based additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 2018, no. 24, pp. 498–507.
10. Wei K., Wang Z., Zeng X. Influence of element vaporization on formability, composition, microstructure, and mechanical performance of the selective laser melted Mg–Zn–Zr components. *Materials letters*, 2015, no. 156, pp. 187–190.
11. Bär F., Berger L., Jauer L. et al. Laser additive manufacturing of biodegradable magnesium alloy WE43: a detailed microstructure analysis. *Acta Biomaterialia*, 2019, no. 98, pp. 36–49.
12. Manakari V., Parande G., Gupta M. Selective laser melting of magnesium powders and magnesium alloys. *Review. Metally*, 2016, no. 7, pp. 2–3.
13. Lin X., Huang W. Highly efficient metal additive manufacturing technology applied in the field of aviation. *Materials China*, 2015, no. 34, pp. 684–688.
14. Dong H., Yong B., Chjan D. et al. Experimental study of selective laser melting of bulk pure. *Manufacturing process*, 2015, no. 30, pp. 1298–1304.
15. Guo J., Zhou Y., Liu K. et al. Additive manufacturing by magnesium alloy AZ31 wire arc: grain grinding by adjusting pulse frequency. *Materials*, 2016, no. 9, pp. 823–824.
16. Knezovis N., Topis A. Additive production of wire and arc – new achievement in production. *Springer international publishing*, 2019, no. 36, p. 65–71.
17. Zhang H., Hu S., Wang Z., Liang Y. The effect of welding speed on the microstructures of the deposited coating of magnesium alloy AZ31 by cold metal transfer. *Materials Design*, 2015, no. 86, pp. 894–901.
18. Hu S., Zhang H., Wang Z. et al. Arc characteristics during cold metal transfer welding with magnesium alloy wire AZ31. *Journal Manufacturing process*, 2016, no. 24, pp. 298–306.
19. Vyasraj M., Gururaj P., Manoj G. Selective Laser Melting of Magnesium and Magnesium Alloy Powders: A Review. *Metals*, 2016, no. 51, pp. 1–35.
20. Vorndran E., Moseke C., Gbureck U. 3D printing of ceramic implants. *Materials Research Society Bulletin*, 2015, no. 40, pp. 127–136.
21. Meininger S., Moseke C., Spatz K. et al. Effect of strontium substitution on the material properties and osteogenic potential of 3D powder printed magnesium phosphate scaffolds. *Materials Science and Engineering*, 2019, no. 98, pp. 1145–1158.
22. Meininger S., Mandal S., Kumar A. et al. Strength reliability and in vitro degradation of three-dimensional powder printed strontium-substituted magnesium phosphate scaffolds. *Acta Biomaterialia*, 2016, no. 31, pp. 401–411.
23. Salehi M., Maleksaeedi S., Sapari M.A.B. et al. Additive manufacturing of magnesium–zinc–zirconium (ZK) alloys via capillary-mediated binderless three-dimensional printing. *Materials Desing*, 2019, no. 169, pp. 115–124.
24. Mukhina I.Yu., Mukhametov A.A.-Kh., Koshelev A.O. Elimination of surface casting defects on magnesium alloy castings by gas-dynamic spraying. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2018, no. 4, pp. 34–39.

Информация об авторах

Уридия Зинаида Петровна, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Токарев Максим Сергеевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Леонов Александр Андреевич, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Трофимов Николай Вадимович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Zinaida P. Uridiya, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Maksim S. Tokarev, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander A. Leonov, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 20.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.10.2022.

The article was submitted 20.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 24.10.2022.

Научная статья

УДК 541.64:539.24

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-48-59

АНТИФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН

Г.С. Кулагина¹, А.Ч. Кан¹, Г.Ф. Железина¹, Н.М. Левакова²

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

²Общество с ограниченной ответственностью «ТЕКС-ЦЕНТР», Москва, Россия; info@teks-centre.ru

Аннотация. Работа направлена на создание самосмазывающихся антифрикционных материалов, армированных тканым наполнителем на основе органических волокон. Спроектированы и изготовлены экспериментальные ткани различного состава и текстильной структуры. В состав тканей входят политетрафторэтиленовые волокна (ПТФЭ) и волокна из других органических полимеров. Исследованы образцы тканей и антифрикционных органопластиков на их основе, определены их физико-механические и трибологические свойства. Показано, что органопластики на основе экспериментальных тканей могут быть рассмотрены в качестве самосмазывающихся антифрикционных материалов.

Ключевые слова: антифрикционный органопластик, антифрикционная ткань, самосмазывающийся материал, политетрафторэтиленовое волокно, коэффициент трения

Для цитирования: Кулагина Г.С., Кан А.Ч., Железина Г.Ф., Левакова Н.М. Антифрикционные материалы на основе полимерных волокон // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-48-59.

Scientific article

ANTIFRICTION MATERIALS BASED ON POLYMER FIBERS

G.S. Kulagina¹, A.Ch. Kan¹, G.F. Zhelezina¹, N.M. Levakova²

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

²Limited Liability Company «TEKS-CENTRE», Moscow, Russia; info@teks-centre.ru

Abstract. The paper considers self-lubricating antifriction materials reinforced with fabric based on organic fibers. Experimental fabrics of various composition and textile structure were designed and manufactured. Fabrics contain fibers of PTFE and other organic polymers. Samples of fabrics and antifriction organoplastics based on them have been studied, their physical-mechanical and tribological properties have been determined. It is shown that organoplastics based on experimental tissues can be considered as self-lubricating antifriction materials.

Keywords: ant-friction organoplastic, antifriction fabric, self-lubricating material, polytetrafluoroethylene fiber, friction coefficient

For citation: Kulagina G.S., Kan A.Ch., Zhelezina G.F., Levakova N.M. Antifriction materials based on polymer fibers. Trudy VIAM, 2022, no. 11 (117), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-48-59.

Введение

Как известно, полимерные композиты широко применяются в триботехнике в качестве антифрикционных материалов. Наполнитель или комплекс наполнителей в композите (дисперсные порошки или волокна, ткани различной природы, в том числе полимерные) выполняют роль функциональных, в частности антифрикционных, или армирующих компонентов [1–6]. Полимерная матрица сама по себе также может обладать антифрикционными свойствами.

Типичные полимеры, применяемые в триботехнике, – это термопластичные полимеры, например:

- фторуглероды – политетрафторэтилен (ПТФЭ), фторэтиленпропилен (ФЭП), перфторалкоксид (ПФА);
- полиэтилены – полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы (СВМПЭ);
- полиамиды (нейлоны), поликарбонат, полифениленсульфид (ПФС), поли(амид-имид), полиимиды, полиэфир [6–8].

Термореактивные полимеры – это фенольные, эпоксидные, полиэфирные смолы; эластомеры – каучуки, полиуретаны, кремнийорганические и фторсодержащие полимеры и др. Термореактивные полимеры в большинстве случаев применяются в качестве матрицы в составе полимерных композитов [6, 8–10]. Эластомеры зачастую используются для изготовления поверхностей с высоким сопротивлением абразивному изнашиванию [3].

В качестве функциональных наполнителей и армирующих компонентов широкое распространение получили:

- волокна – асбест, углерод, графит, ПТФЭ, стекло, полиамиды (арамид, нейлон), полиэфир и другие текстильные волокна;
- порошки – дисульфид молибдена, графит, углерод, ПТФЭ, полиимид, серебро, бронза, кварц, оксид алюминия, слюда;
- жидкости – минеральные масла, жирные кислоты, кремнийорганические жидкости и др. [2].

В самосмазывающихся материалах для подшипников скольжения используют главным образом термопластичные полимеры. Область их применения определяется нагрузочно-скоростными параметрами, реализуемыми в узлах трения. С этой точки зрения особое положение занимает политетрафторэтилен (ПТФЭ), так как обладает исключительной самосмазывающейся способностью, низким коэффициентом трения при высоких нагрузках, теплостойкостью, химической стойкостью в агрессивных средах [5, 6, 10]. Однако чистый ПТФЭ редко используется в подшипниках сухого трения из-за высокой скорости изнашивания и низкого предела текучести, вследствие чего ПТФЭ зачастую входит в состав композиционного материала либо в качестве полимерной матрицы, либо в качестве наполнителя.

Для высоконагруженных узлов трения скольжения применяют антифрикционные материалы, содержащие ПТФЭ в виде наполнителя, который в процессе трения способен к пролонгированному выделению в виде тонкой пленки на поверхности контакта, способной к многократному деформированию без разрушения благодаря кристаллической структуре полимера [3, 11].

Задачу внедрения ПТФЭ в состав композиционного материала решают несколькими способами. Один из них – формирование прочно связанного с металлической подложкой, тонкослойного полимерного покрытия – например, антифрикционного покрытия на стальной основе с промежуточным слоем пористой бронзы [4]. Такие подшипники достаточно эффективны в условиях ограниченной смазки и больших перерывов между операциями смазывания.

Другим вариантом является создание антифрикционного покрытия на поверхности узла трения из полимерных композитов, армированных наполнителями – текстильными изделиями (тканый наполнитель или ткань), содержащими ПТФЭ-волокна. Благодаря тому, что фторопластовые нити ткуются совместно с нитями другого состава, тканый наполнитель обладает адгезией по отношению к полимерным связующим и высокими механическими свойствами [12–15].

Исследования в области создания комбинированных тканых наполнителей и антифрикционных материалов на их основе проводили, начиная с середины прошлого столетия, о чем свидетельствуют многочисленные отечественные и зарубежные патенты и публикации. В результате предложен и разработан ряд материалов для подшипников на основе текстильных структур, сочетающих по меньшей мере два типа волокон: антифрикционные и армирующие. Особенностью структуры рассматриваемых тканых наполнителей является способ ее переплетения. Ткань выполнена так, что с одной ее стороны преобладают нити из антифрикционного волокна (как правило, ПТФЭ), а с противоположной стороны – нити армирующего волокна. Волокна, выполняющие армирующую роль, могут быть хлопковые, льняные, арамидные, базальтовые, стеклянные, углеродные и др. В качестве связующего в составе антифрикционного материала чаще всего применяют реакционноспособные олигомеры. В структуру материала также возможно включение дополнительных функциональных добавок – графита, графена, дисульфида молибдена, наночастиц оксида алюминия, порошка ПТФЭ и др. [2, 5, 6].

Подшипники с антифрикционным тканевым покрытием нашли широкое применение в авиакосмической отрасли, железнодорожном транспорте, при строительстве мостов и эстакад для передвижения тяжелых опор, сейсмоустойчивых сооружений и крупных промышленных сооружений. Не нуждаясь в смазке, они способны работать при удельных нагрузках до 140 МПа, обладают отличными демпфирующими свойствами при воздействии ударных и вибронагрузок. Наиболее целесообразно применение таких подшипников при нагрузках на уровне 21 МПа: коэффициент трения при этом низкий, а скорость износа мала. Не рекомендуется применять подшипники из ПТФЭ-содержащей ткани при скоростях >1 м/с [14].

Например, сферические подшипники скольжения за счет использования на поверхности трения антифрикционных покрытий на основе ткани из волокна ПТФЭ и стеклянного волокна [15] широко используются в зарубежных авиационных конструкциях и рекомендованы для эксплуатации при динамической нагрузке от 3,5 до 35 МПа и скоростях скольжения до 0,1 м/с. Максимальное динамическое рабочее давление составляет 70 МПа, максимальное статическое рабочее давление 140 МПа; диапазон рабочих температур – от -50 до $+200$ °С; коэффициент трения $\leq 0,1$.

Для антифрикционных материалов разработаны и выпускаются в ООО «ТЕКС-ЦЕТР» комбинированные ткани артикулов: 5392-81 (ТУ 8278-124-35227510–2005), 5387/2-79 (ТУ 8278-125-35227510–2005), 5392-81Р, 5387/2-79Р (ТУ 8278-161-35227510–2008), выполненные из комплексных нитей ПТФЭ и полиимидных (или арамидных) нитей.

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны антифрикционные материалы, армированные наполнителями – тканями артикулов 5392-81, 5387/2-79, 5392-81Р и 5387/2-79. Материалы предназначены для тяжело нагруженных подшипников скольжения авиационных конструкций и применяются в шарнирах (несущих систем, систем управления, стоек шасси, креплений демпфера лопастей вертолетов и др.), тягах, втулках управлений закрылками самолета и др. [16–22].

В данной работе в рамках проведения научных исследований в области создания самосмазывающихся антифрикционных материалов на тканевой основе с повышенной

износостойкостью созданы экспериментальные ткани различного состава и текстильной структуры, исследованы свойства образцов тканей и антифрикционных материалов на их основе.

Материалы и методы

Для изготовления образцов экспериментальных тканей для самосмазывающихся антифрикционных материалов выбраны следующие комплексные нити:

– в качестве антифрикционных компонентов тканей – монопить торговой марки Фторин (диаметр 0,13 мм, в две нити), нить из волокна ПТФЭ с линейной плотностью 44,4 текс;

– в качестве армирующих компонентов тканей – нить торговой марки Аримид (ароматический полиимид) с линейной плотностью 29,4 текс; нить торговой марки Руслан (ароматический полиамид) с линейной плотностью 29,4 текс; нить торговой марки Арселон-С (полиоксадиазольное волокно) с линейной плотностью 29,4 текс; нить ПЭЭК (полиэфирэфиркетон) с линейной плотностью 30 текс. Эти нити, отличаются термостойкостью и прочностью при растяжении и истирании.

На базе ООО «ТЕКС-ЦЕТР» спроектированы экспериментальные ткани различного состава и текстильной структуры. Ткани выполнены полутораслойным переплетением с дополнительным утком на челночном ткацком станке фирмы «Рюти». В системе основы использовали нити антифрикционного компонента ПТФЭ; в системе утка изнающего слоя (нижний уток) – нити армирующего компонента; в системе утка лицевого слоя (верхний уток) – нити ПТФЭ. Состав и текстильная структура экспериментальных антифрикционных тканей представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Состав и текстильная структура экспериментальных тканей
с направлением крутки нитей «Z»**

Условный номер образца ткани	Состав	Текстильная структура
1	Нить ПТФЭ (180 кр/м) + нить Аримид (180 кр/м)	Полутораслойное переплетение на базе неправильного четырехремизного сатина
2	Нить ПТФЭ (180 кр/м) + нить ПЭЭК 30 текс (120 кр/м – 36 филаментов)	
3	Фторин моно (180 кр/м) + нить Аримид (180 кр/м) + нить Аримид 29,4 текс (180 кр/м)	
4	Нить ПТФЭ (180 кр/м) + нить Аримид (180 кр/м)	Полутораслойное переплетение на базе усиленного сатина 8/3
5	Нить ПТФЭ (180 кр/м) + нить Аримид (180 кр/м)	Полутораслойное переплетение на базе сатина 8/3 (1-я сторона из ПТФЭ) и полотняного переплетения (2-я сторона из Аримида)
6	Нить ПТФЭ (180 кр/м) + нить Аримид (180 кр/м)	Полутораслойное переплетение на базе сатина 8/3 (1-я сторона из Аримида) и полотняного переплетения (2-я сторона из ПТФЭ)
7	Нить ПТФЭ (180 кр/м) + нить Руслан (100 кр/м)	Полутораслойное переплетение на базе неправильного четырехремизного сатина
8	Нить ПТФЭ (180 кр/м) + нить Арселон-С (240 кр/м)	

Исходное некрученное сырье (нити) подвергали кручению на тростильно-крутильной машине. В табл. 1 для каждой нити, используемой в составе экспериментальных тканей, указано количество кручений на 1 м и направление крутки.

На производственной базе НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на основе экспериментальных комбинированных тканей по растворной технологии изготовлены полуфабрикаты – препреги антифрикционных органопластиков. Пропитку тканей осуществляли из раствора фенолкаучукового связующего на лабораторной пропиточной установке ЛПУ-1000.

Образцы органопластика изготавливали из препрегов прессовым формованием при температуре 180–200 °С.

Образцы для определения прочности при отслаивании от конструкционной стали изготавливали путем формования препрега на поверхности металлической пластины по режиму: температура 180–200 °С и давление 2 МПа.

Свойства экспериментальных тканей определяли по ГОСТ 29104.1–91 (поверхностная плотность, число нитей на 10 см), ГОСТ 29104.4–91 (разрывная нагрузка полоски ткани размером 50×200 мм, удлинение), ГОСТ 18976–73 (стойкость к истиранию).

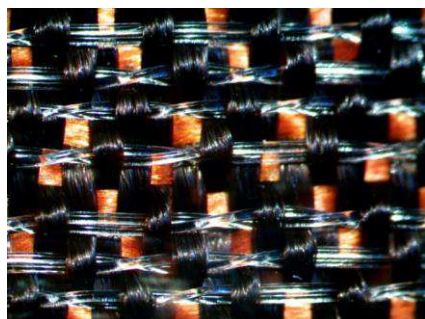
Свойства препрегов (массовая доля связующего, массовая доля летучих веществ, поверхностная плотность) определяли на образцах препрегов и тканей размером 100×100 мм.

Испытания на отслаивание (от конструкционной стали) проводили согласно ОСТ1 90315–83. Коэффициент трения и износ для образцов органопластиков определяли на установке трения И-47 при удельной нагрузке 3,1 МПа и скорости скольжения 0,1 м/с. Вид сопряжения – торцевое трение двух цилиндрических образцов в контакте со сталью марки 30ХГСА. Продолжительность испытаний составляла 60 мин.

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

Результаты

Вид образцов ряда экспериментальных тканей для антифрикционных материалов представлен на рис. 1–5. Видно, что структура всех тканей при рассмотрении с лицевой и изнаночной сторон отличается: на каждую сторону преимущественно выходят нити из одного или другого типа волокон. Лицевая сторона обогащена антифрикционными волокнами ПТФЭ (на фотографиях – нити темного цвета), а изнаночная – армирующими волокнами (на фотографиях – нити светлого цвета). Видны также отличия в структуре переплетения каждой ткани. На рис. 6 на примере образца 8 показаны фотографии разреза вдоль утка и основы, которые демонстрируют сложную структуру ткани с полутораслойной схемой переплетения.

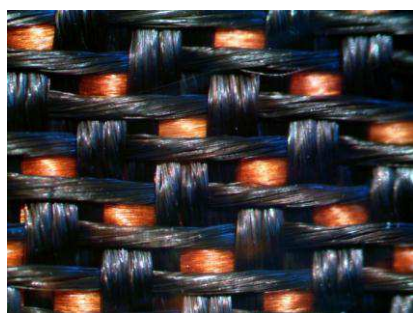


Лицевая сторона

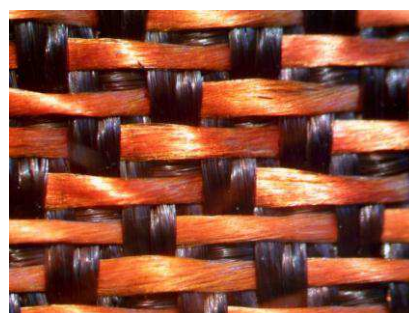


Изнаночная сторона

Рис. 1. Фотография образца экспериментальной ткани 3: лицевая сторона – нити Фторин и ПТФЭ; изнаночная сторона – нити Ариמיד

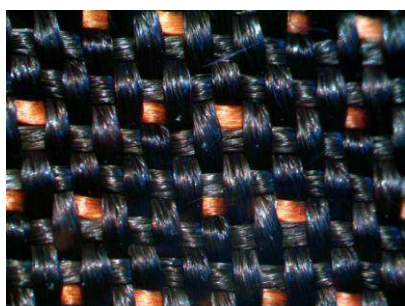


Лицевая сторона



Изнаночная сторона

Рис. 2. Фотография образца экспериментальной ткани 4: лицевая сторона – нити ПТФЭ; изнаночная сторона – нити Аримид

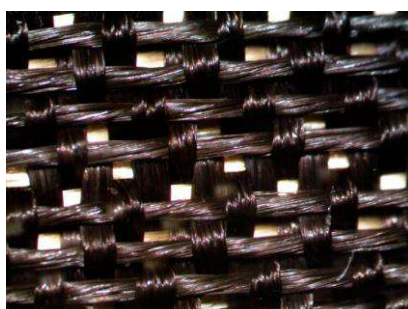


Лицевая сторона

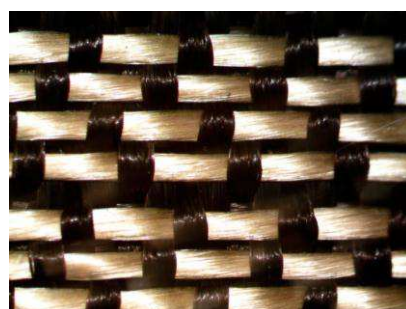


Изнаночная сторона

Рис. 3. Фотография образца экспериментальной ткани 6: лицевая сторона – нити ПТФЭ; изнаночная сторона – нити Аримид

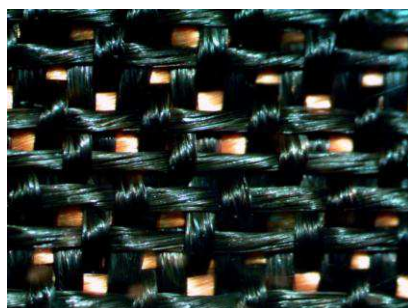


Лицевая сторона

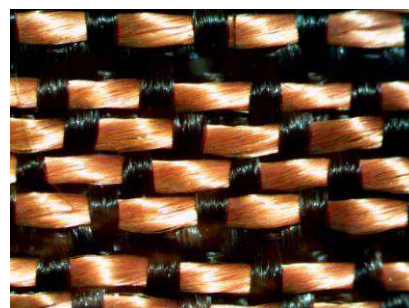


Изнаночная сторона

Рис. 4. Фотография образца экспериментальной ткани 7: лицевая сторона – нити ПТФЭ; изнаночная сторона – нити Руслан



Лицевая сторона



Изнаночная сторона

Рис. 5. Фотография образца экспериментальной ткани 8: лицевая сторона – нити ПТФЭ; изнаночная сторона – нити Арселон-С

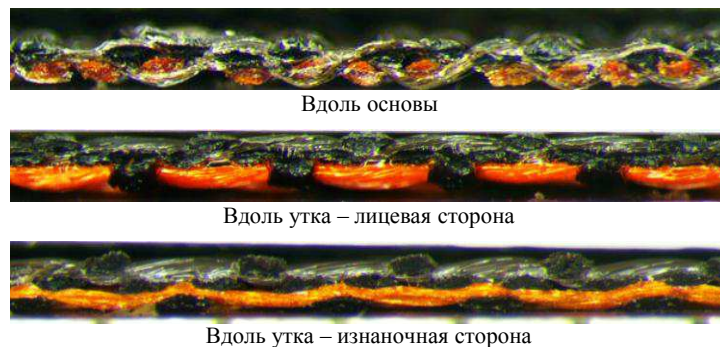


Рис. 6. Фотография разреза образца экспериментальной ткани 8 вдоль утка и основы: лицевая сторона – нити ПТФЭ; изнаночная сторона – нити Арселон-С

В табл. 2 приведены результаты испытаний образцов тканей состава и текстильной структуры из табл. 1.

Проведены исследования свойств образцов из комбинированных полутораслойных тканей, определены их физические и физико-механические свойства. В табл. 2 и 3 представлены значения следующих показателей: число нитей на 10 см, поверхностная плотность ткани, стойкость к истиранию с лицевой и изнаночной сторон, разрывная нагрузка и удлинение при разрыве. Видно, что все исследуемые ткани сопоставимы по поверхностной плотности, значения которой находятся в диапазоне 290–320 г/м².

Таблица 2

Физические свойства антифрикционных тканей

Условный номер образца ткани	Число нитей на 10 см (по основе/по утку)	Поверхностная плотность, г/м ²	Стойкость к истиранию, циклы	
			с лицевой стороны	с изнаночной стороны
1	308/357	302	1049	1385
2	308/361	302	1300	907
3	308/365	319	949	1884
4	317/372	303	1277	3225
5	318/353	295	1793	2329
6	317/345	290	1624	7579
7	–/380	297	1853	3359
8	308/368	300	1647	2195

Таблица 3

Физико-механические свойства антифрикционных тканей при разрыве

Условный номер образца ткани	Разрывная нагрузка полоски ткани размером 50×200 мм, Н (по основе/по утку)	Удлинение, % (по утку)
1	–/1418	13,5
2	–/1891	20,0
3	1040/1213	11,8
4	1060/1587	13,5
5	–/1554	13,5
6	1050/1542	14,2
7	1120/5845	6,2
8	1040/1272	8,3

Установлено, что стойкость к истиранию с лицевой стороны (со стороны преимущественного расположения волокон ПТФЭ) составляет 949–1853 цикла и зависит от состава ткани и структуры ее переплетения. Наилучшие результаты показали образцы из тканей 5, 6, 7 и 8. С изнаночной стороны показатель стойкости к истиранию имеет более высокие значения, что закономерно, так как на поверхность этой стороны выходят более прочные нити по сравнению с нитями ПТФЭ на лицевой поверхности. Для исследуемых образцов в зависимости от их структуры и состава стойкость к истиранию с изнаночной стороны изменяется в широком диапазоне – от 907 до 7579 циклов.

Исследования образцов экспериментальных тканей на растяжение показали, что значения разрывной нагрузки при растяжении вдоль утка превышают значения вдоль основы. Наиболее прочной оказалась ткань, содержащая нити Руслан. Значения разрывной нагрузки полосы ткани размером 50×200 мм по основе находятся на уровне ~(1000–1100) Н, по утку – в диапазоне от 1200 до 5845 Н; удлинение при разрыве по утку – от 6 до 20 %.

Свойства препрегов, изготовленных на основе экспериментальных антифрикционных тканей, представлены в табл. 4. Показано, что массовая доля связующего в препрегах составляет 15,6–19,8 %; массовая доля летучих продуктов, оставшихся после изготовления препрега, составляет 2,0–3,1 %; поверхностная плотность 344–398 г/м², т. е. данные препреги, пропитанные по единому режиму, показали сравнимые свойства.

Таблица 4

Свойства препрегов на основе экспериментальных тканей

Условный номер образца ткани	Массовая доля связующего в препреге, %	Массовая доля летучих продуктов, %	Поверхностная плотность препрега, г/м ²
1	16,3	2,5	360
2	18,2	3,1	370
3	19,8	2,2	398
4	17,8	2,7	369
5	18,6	1,9	362
6	15,6	2,0	344
7	16,7	2,9	357
8	15,9	3,0	357

Органопластики, изготовленные из препрегов на основе исследуемых экспериментальных тканей, как антифрикционные покрытия имеют сравнимую толщину, изменяющуюся в диапазоне 0,25–0,32 мм. Важной характеристикой для оценки практического применения материала и технологии его формования на металлической поверхности является прочность при отслаивании органопластика от конструкционной стали. Из данных табл. 5 видно, что наименьшее значение прочности при отслаивании имеют образцы 2, 5 и 7, что свидетельствует либо о недостаточно хорошей адгезии компонентов связующего и армирующих волокон, либо требует корректировки технологического процесса изготовления органопластика из препрега. Наилучшие результаты по прочности при отслаивании показали органопластики на основе тканей 3, 4 и 6.

Таблица 5

Свойства антифрикционных органопластиков на основе экспериментальных тканей

Условный номер образца ткани	Толщина антифрикционного покрытия на поверхности металлической основы (среднее значение), мм	Прочность при отслаивании от конструкционной стали (среднее значение), Н/см
1	0,27	1,1
2	0,28	0,5
3	0,30	1,6
4	0,27	2,0
5	0,27	0,6
6	0,26	1,6
7	0,26	0,6
8	0,26	0,9

Трибологические свойства антифрикционных органопластиков в парах трения со сталью 30ХГСА показаны в табл. 6. Видно, что при заданных условиях испытаний (удельная нагрузка 3,1 МПа, скорость скольжения 0,1 м/с) средние значения коэффициента трения для всех исследуемых образцов составляют ~(0,04–0,06). Показано, что испытания в течение 1 ч при данных условиях не привели к износу (контролировали линейные размеры) исследуемых антифрикционных органопластиков (табл. 6).

**Трибологические свойства антифрикционных органоластиков
в парах трения сталь 30ХГСА/органоластик**

Условный номер образца ткани	Коэффициент трения	Интенсивность изнашивания
1	0,048	Без износа
2	0,073	Без износа
3	0,059	Без износа
4	0,052	Без износа
5	0,063	Без износа
6	0,065	Без износа
7	0,061	Без износа
8	0,055	Без износа

Обсуждение и заключения

В данной работе спроектированы и изготовлены экспериментальные ткани для самосмазывающихся антифрикционных материалов. В состав тканей входят два типа волокон: антифрикционные и армирующие. В данном случае функцию антифрикционного компонента выполняют комплексные нити из волокна ПТФЭ, функцию армирующего компонента – нити из различных волокнообразующих полимеров (ароматический полиимид, ароматический полиамид, полиэфирэфиркетон, полиоксадиазол). При этом варьировали состав – нити ПТФЭ сочетали с различными видами армирующих нитей, применяли также комплексные нити различной линейной плотности и степени крутки.

Одной из важнейших особенностей спроектированных комбинированных тканей, предназначенных для антифрикционных материалов, является их двухстороннее переплетение, а это важнейшее условие, позволяющее (за счет адгезии армирующих волокон и реакционноспособного полимерного связующего [23]) формировать антифрикционное покрытие на металлической поверхности в узлах трения. Для изготовления всех тканей выбрано полутораслойное переплетение с дополнительным утком, так как оно позволяет получить ткань с застилой поверхностью. Варьировались также схемы переплетения – например, полутораслойное переплетение на базе неправильного четырехремизного сатина или усиленного сатина 8/3; полутораслойное переплетение на базе сатина 8/3 (одна сторона) и полотняного переплетения (вторая сторона). Показано, что все изготовленные экспериментальные ткани сопоставимы по поверхностной плотности (в диапазоне 290–320 г/м²), однако отличаются по физико-механическим свойствам. Наибольший интерес представляет показатель стойкости к истиранию, так как он характеризует износостойкость ткани. Важно отметить различную стойкость к истиранию лицевой и изнаночной сторон, что вполне закономерно в связи с тем, что лицевая сторона обогащена волокнами ПТФЭ и предназначена в качестве поверхности трения, тогда как волокна изнаночной стороны имеют большую прочность и выполняют армирующую функцию ткани и антифрикционного покрытия на ее основе. Следует отметить, что наименьшее значение стойкости к истиранию с изнаночной стороны показал образец ткани 2, содержащей нити ПЭЭК, а наибольшей стойкостью обладает образец ткани 6, содержащий полиимидные нити и характеризующийся переплетением на базе сатина 8/3 с изнаночной стороны и полотняного переплетения с лицевой стороны. По характеру износа и разрушения образцов антифрикционных тканей в процессе истирания установлено, что в исследуемых тканях в первую очередь разрушаются ПТФЭ-нити основы, связывающие лицевой и изнаночный слои, а потом – ПТФЭ-нити утка лицевого слоя и нити армирующего компонента.

Если рассматривать прочностные свойства тканей (полученные при растяжении), то наибольшей прочностью обладает ткань, содержащая в своем составе армирующие нити из арамидного волокна, что вполне закономерно, так как арамидное волокно отличается самой высокой прочностью среди используемых в данной работе

волокон. Однако следует отметить, что арамидное волокно уступает по температуре эксплуатации (не более 180 °С), например, полиимидным или полиоксадиазольным волокнам (250 °С и более).

Рассматривая полученные свойства тканей в комплексе, установлено, что для применения в составе антифрикционных органопластиков можно применять все спроектированные ткани. К наиболее интересным и перспективным структурам тканого наполнителя можно отнести:

- полутораслойное переплетение на базе усиленного сатина;
- полутораслойное переплетение на базе полотняного переплетения (лицевая сторона) и сатина (изнаночная сторона).

Эти типы структур при одинаковом составе показывают лучшие характеристики по прочности ткани и стойкости к истиранию. Стойкость к истиранию, например, увеличивается в 1,5–1,7 по лицевой стороне и в 1,7–5,5 раза по изнаночной – по сравнению с другими типами плетения.

Показано, что все экспериментальные ткани могут быть применены для изготовления препрега из раствора связующего – например, фенолкаучукового. При этом следует отметить, что препрег на основе образца ткани 2, который содержит в своем составе монопенти Фторин, показал недостаточно хорошую технологичность при изготовлении препрега и работе с препрегом в процессе формования органопластика. Однако возможность его применения может быть решена путем отработки технологии пропитки или использования другого типа связующего – например, расплавного.

Как известно, механизм работы антифрикционных органопластиков, армированных тканью, содержащей ПТФЭ-волокна, заключается в формировании на поверхности при контакте двух тел самосмазывающейся пленки ПТФЭ, которая возобновляется без разрушения в процессе трения. По результатам определения трибологических свойств антифрикционных органопластиков без смазки в парах трения сталь 30ХГСА/органопластик показано, что коэффициент трения для всех исследуемых образцов находится на уровне $\sim(0,04\text{--}0,06)$. Линейный износ при данных условиях не наблюдался.

Таким образом, по результатам работы показано, что все типы спроектированных и изготовленных тканей могут быть рассмотрены в качестве наполнителей для создания самосмазывающихся антифрикционных материалов с учетом нагрузочно-скоростных параметров трения и условий эксплуатации.

Список источников

1. Современные машиностроительные материалы. Неметаллические материалы: справочник / под общ. ред. И.В. Горынина, А.С. Орыщенко. СПб.: Профessional, 2012. 916 с.
2. Погосян А.К. Трение и износ наполненных полимерных материалов. М.: Наука, 1977. 138 с.
3. Мышкин Н.К., Петроковец М.И. Трибология. Принципы и приложения. Гомель: ИММС НАНБ, 2002. 310 с.
4. Семенов А.П., Савинский Ю.Э. Металлофторопластовые подшипники. М.: Машиностроение, 1967. 354 с.
5. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Байбарацкая М.Ю., Мамаев О.А. Полимерные композиционные материалы в триботехнике. М.: Недра-Бизнесцентр, 2004. 262 с.
6. Воронков Б.Д. Подшипники сухого трения. Л.: Машиностроение, 1979. 224 с.
7. Сорокин А.Е., Иванов М.С., Сагомонова В.А. Термопластичные полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов различных производителей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.
8. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. 624 с.
9. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.

10. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 05.09.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
11. Craig W.D., Remorenko R.P. Initial wear of PTFE lined bearings // *Lubrication Engineering*. 1966. Vol. 22. No. 5. P. 181–186.
12. Антифрикционная ткань: пат. 590383 СССР. № 2319403/28-12; заявл. 15.12.75; опубл. 30.01.78.
13. Кужаров А.С., Рядченко В.Г., Гречко В.О. и др. Исследование триботехнических свойств различных текстильных структур на основе волокнистого политетрафторэтилена // *Трение и износ*. 1986. Т. 7. № 5. С. 945–950.
14. Кужаров А.С., Рядченко В.Г. Композиционные антифрикционные покрытия на основе волокон политетрафторэтилена // *Безызносность: межвуз. сб. науч. тр.* Ростов н/Д: РИСХМ, 1992. Вып. 2. С. 140–147.
15. Amper X-l an improved bearing material // *Industrial lubrication and Tribology*. 1975. Vol. 97. No. 2. P. 54–56.
16. Препрег антифрикционного органопластика и изделие, выполненное из него: пат. 2404202 Рос. Федерация. № 2009111566/05; заявл. 31.03.09; опубл. 20.11.10.
17. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2007. № 5. С. 7–27.
18. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. № 6. С. 520–530.
19. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2008. № 3. С. 2–14.
20. Соломенцева А.В., Фадеева В.М., Железина Г.Ф. Антифрикционные органопластики для тяжело нагруженных узлов трения скольжения авиационных конструкций // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № 2 (41). С. 30–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-30-34.
21. Кан А.Ч., Кулагина Г.С., Аюпов Т.Р., Железина Г.Ф. Влияние факторов внешней среды на характеристики антифрикционного органопластика Оргалон АФ-1М // *Труды ВИАМ*. 2022. № 3 (109). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-91-101.
22. Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Левакова Н.М. Антифрикционные органопластики для высоконагруженных узлов трения // *Труды ВИАМ*. 2019. № 2 (74). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-89-96.
23. Гуляев А.И., Медведев П.Н., Сбитнева С.В., Петров А.А. Экспериментальное исследование по оценке адгезионной прочности «волокно–матрица» в углепластике на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 4 (57). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-80-86.

References

1. Modern engineering materials. Non-metallic materials: reference book. Ed. I.V. Gorynin, A.S. Oryshchenko. St. Petersburg: Professional, 2012, 916 p.
2. Pogosyan A.K. Friction and wear of filled polymeric materials. Moscow: Nauka, 1977, 138 p.
3. Myshkin N.K., Petrokovets M.I. Tribology. Principles and applications. Gomel: IMMS NASB, 2002, 310 p.
4. Semenov A.P., Savinsky Yu.E. Metallic fluoroplastic bearings. Moscow: Mashinostroenie, 1967, 354 p.
5. Mashkov Yu.K., Ovchar Z.N., Baibaratskaya M.Yu., Mamaev O.A. Polymer composite materials in tribotechnics. Moscow: Nedra-Businesscenter, 2004, 262 p.
6. Voronkov B.D. Dry friction bearings. Leningrad: Mashinostroenie, 1979, 224 p.
7. Sorokin A.E., Ivanov M.S., Sagomonova V.A. Thermo-plastic polymer composite materials based on polyether-etherketones of various manufacturers. *Trudy VIAM*, 2022, no. 1 (107), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 01, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.
8. Mikhailin Yu.A. Heat-resistant polymers and polymeric materials. St. Petersburg: Professiya, 2012, 624 p.

9. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
10. Tkachuk A.I., Donetskyy K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: September 05, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-23.
11. Craig W.D., Remorenko R.P. Initial wear of PTFE lined bearings. *Lubrication Engineering*, 1966, vol. 22, no. 5, pp. 181–186.
12. Anti-friction fabric: pat. 590383 USSR, no. 2319403/28-12; filed 15.12.75; publ. 30.01.78.
13. Kuzharov A.S., Ryadchenko V.G., Grechko V.O. Study of tribotechnical properties of various textile structures based on fibrous polytetrafluoroethylene. *Trenie i iznos*, 1986, vol. 7, no. 5, pp. 945–950.
14. Kuzharov A.S., Ryadchenko V.G. Composite antifriction coatings based on polytetrafluoroethylene fibers. *Wearlessness: Interuniver. collection of scientific papers*. Rostov-on-Don: RISHM, 1992, is. 2, pp. 140–147.
15. Ampep X-l an improved bearing material. *Industrial lubrication and Tribology*, 1975, vol. 97, no. 2, pp. 54–56.
16. Antifriction organoplastic prepreg and product made from it: pat. 2404202 Rus. Federation, no. 2009111566/05; filed 31.03.09; publ. 20.11.10.
17. Kablov E.N. Materials for aerospace engineering. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2007, no. 5, pp. 7–27.
18. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aviation equipment. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2012, vol. 82, no. 6, pp. 520–530.
19. Kablov E.N. Aerospace materials science. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2008, no. 3, pp. 2–14.
20. Solomentseva A.V., Fadeeva V.M., Zhelezina G.F. Antifriction organoplastics for heavy loaded sliding friction units of aircraft structures. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2016, no. 2, pp. 30–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-30-34.
21. Kan A.Ch., Kulagina G.S., Ayupov T.R., Zhelezina G.F. The influence of environmental factors on the characteristics of antifriction organoplasty Orgalon AF-1M. *Trudy VIAM*, 2018, no. 3 (109), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 06, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-91-101.
22. Kulagina G.S., Zhelezina G.F., Levakova N.M. Antifriction organoplastics for high-loaded friction knots. *Trudy VIAM*, 2019, no. 2 (74), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-89-96.
23. Gulyaev A.I., Medvedev P.N., Sbitneva S.V., Petrov A.A. Experimental research of «fiber-matrix» adhesion strength in carbon fiber epoxy/polysulphone composite. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-80-86.

Информация об авторах

Кулагина Галина Серафимовна, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кан Алексей Чангирович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Железина Галина Федоровна, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Левакова Наталия Марковна, генеральный директор, к.т.н., ООО «ТЕКС-ЦЕНТР», info@teks-centre.ru

Information about the authors

Galina S. Kulagina, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexey Ch. Kan, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Galina F. Zhelezina, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nataliya M. Levakova, Director General, Candidate of Sciences (Tech.), LLC «TEKS-CENTRE», info@teks-centre.ru

Статья поступила в редакцию 17.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.10.2022.

The article was submitted 17.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 19.10.2022.

Научная статья

УДК 621.318.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-60-68

ВКЛАД ФАЗ В НАМАГНИЧЕННОСТЬ СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ Nd–Dy–Fe–Co–B

Р.А. Валеев¹, Д.В. Королев¹, Р.Б. Моргунов¹, В.П. Пискорский¹

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

Аннотация. Необходимость изготовления постоянных магнитов на основе редкоземельных металлов сложной формы, обладающих повышенной термостабильностью магнитных свойств заставляет использовать в химическом составе сплава тяжелый редкоземельный металл диспрозий и переходный металл кобальт. В связи с этим изменяется фазовый состав материала постоянного магнита. Исследование магнитных свойств второстепенных фаз и их вклад в магнитные свойства постоянных магнитов необходимо для поиска оптимального состава, позволяющего получать постоянные магниты с заданным уровнем свойств.

Ключевые слова: редкоземельные магниты, основная магнитная фаза, остаточная индукция, коэрцитивная сила, легирование кобальтом, второстепенные фазы

Для цитирования: Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Вклад фаз в намагниченность спеченных материалов Nd–Dy–Fe–Co–B // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-60-68.

Scientific article

THE CONTRIBUTION OF PHASES TO THE MAGNETIZATION OF SINTERED MATERIALS Nd–Dy–Fe–Co–B

R.A. Valeev¹, D.V. Korolev¹, R.B. Morgunov¹, V.P. Piskorsky¹

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

Abstract. The need to manufacture permanent magnets based on rare-earth metals of complex shape and with increased thermal stability of magnetic properties forces the use of heavy rare-earth metal dysprosium and transition metal cobalt in the chemical composition of the alloy. In this regard, the phase composition of the permanent magnet material changes. The study of the magnetic properties of secondary phases and their contribution to the magnetic properties of permanent magnets is necessary to find the optimal composition that allows to obtain permanent magnets with the necessary level of properties.

Keywords: rare earth magnets, main magnetic phase, residual induction, coercive force, cobalt alloying, secondary phases

For citation: Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. The contribution of phases to the magnetization of sintered materials Nd–Dy–Fe–Co–B. Trudy VIAM, 2022, no. 11 (117), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-60-68.

Введение

В приборостроении важной характеристикой является термостабильность материала. Точность для навигационного прибора определяет температурная зависимость крутизны характеристики по току (K_T), которая зависит исключительно от максимального изменения индукции ΔB материала магнита в заданном температурном диапазоне.

Исследования магнитных систем РЗМ–Fe–Co–B (где РЗМ – редкоземельный металл), проведенные в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, показали, что при использовании магнитного материала этой системы для создания магнитов возможно получить в диапазоне температур от -60 до $+80$ °С значение температурного коэффициента индукции (ТКИ), близкое к $0 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$. Данные магнитные материалы находят свое применение при создании постоянных кольцевых магнитов с радиальной текстурой для динамически настраиваемых гироскопов (ДНГ) и магнитов для акселерометров, что позволяет повысить их точность, надежность и технологичность.

Развитие микроэлектроники и микроэлектромеханических систем позволяет создать приборы меньших габаритов с меньшим энергопотреблением и лучшей энергоэффективностью. Традиционно в датчиках момента ДНГ применяют кольцевые магниты с радиальной текстурой, геометрические размеры которых зависят от конструкции ДНГ. Для современных навигационных приборов, в частности для ДНГ, требуются магнитотвердые материалы с минимальным изменением намагниченности в зависимости от температуры и с достаточно большими значениями намагниченности насыщения и коэрцитивной силы по намагниченности (H_{cl}) [1]. Это позволило бы иметь одинаковую электродвижущую силу (ЭДС) индукции в катушках при быстром вращении ротора гироскопа в широком температурном диапазоне, а также достаточно высокое значение этой ЭДС, что обеспечивается высокими значениями намагниченности и коэрцитивной силы. Часто получается так, что температурно-стабильные магниты имеют невысокие значения коэрцитивной силы по намагниченности (например, сплавы ЮНДК), а те, которые сохраняют значительную величину H_{cl} , проявляют ее сильную зависимость от температуры (например, сплав SmCo). На решение этого противоречия направлена данная работа.

Еще одно требование к специальным постоянным магнитам заключается в том, что оптимальной геометрической формой для ДНГ являются кольцевые магниты с радиальной текстурой [2, 3], которые могут быть изготовлены из материала системы Nd–Fe–B, но для повышения их температурной стабильности его необходимо легировать диспрозием и кобальтом [4]. Однако при таком легировании материал относится к фазовой диаграмме Nd–Co–B, а при выплавке сплава в результате кристаллизации образуется значительное количество слабомагнитных фаз, таких как: RF_4B и RF_3 (где R – редкоземельный(е) металл(ы); F: Fe + Co) [5]. Поскольку основной магнитной фазой является фаза $R_2F_{14}B$, то появление в материале магнита любых других посторонних фаз ухудшает его параметры, уменьшая остаточную намагниченность и коэрцитивную силу.

В зависимости от содержания кобальта в спеченном материале (Nd, Dy)–(Fe_{1-y}Co_y)–B в наиболее интересной области концентраций ($y = 0,30\text{--}0,34$) с точки зрения температурной стабильности, объемная доля фазы RF_4B может достигать до 36 % (объемн.), а фазы RF_3 – до 25 % (объемн.) [4].

Безусловно, такая высокая концентрация этих фаз должна оказывать влияние на температурную зависимость намагниченности, которая будет определяться не только основной магнитной фазой $R_2F_{14}B$. Этот вопрос в научно-технической литературе освещен довольно слабо, а основная масса работ, особенно по соединению RF_4B , касается лишь получения и обсуждения спектров Мёссбауэра и рентгеновской дифракции [6, 7]. Данные о статических магнитных свойствах упомянутых систем и их отдельных компонентах в такой литературе практически отсутствуют либо касаются составов, не имеющих отношения к рассматриваемым материалам [8].

Цель данной работы – экспериментальное исследование магнитных свойств соединений RF_4B и RF_3 , близких по составу к фазам, обнаруженным в соединениях системы Nd–Dy–Fe–Co–B с высоким содержанием кобальта.

Отметим еще один прикладной аспект представленной работы. Для того чтобы поддерживать устойчивые поставки возобновляемых металлов и уменьшить воздействие на окружающую среду, вызванное добычей РЗМ, переработка лома магнитов NdFeB имеет решающее значение. Переработка отходов выгодна с точки зрения затрат энергии, по сравнению с получением чистых редкоземельных элементов из природных ресурсов. Один из потенциальных путей промышленной переработки – селективное извлечение РЗМ из магнитного лома с использованием расплавленного металла. Разработка процесса переработки требует точных термодинамических соотношений элементов для понимания системы Nd–Fe–B–Dy. Критические оценки и оптимизация всех доступных экспериментальных термодинамических свойств, данные фазовой диаграммы в бинарных подсистемах Dy–B и Dy–Nd, тройных подсистемах Dy–Fe–B, Dy–Nd–Fe и Dy–Nd–B и четверных системах Dy–Nd–Fe–B, где ранее получены параметры модели для описания энергии Гиббса всех фаз в системе, могут использоваться для моделирования вышеуказанного процесса. В частности, энергия Гиббса жидкости и в фазе твердого раствора описывается модифицированной квазихимической моделью с учетом ближнего порядка в жидком состоянии. Методом оценки, учитывающим кристаллическую структуру материала $\text{Fe}_{14}(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{B}$, а также его магнитную структуру были надежно предсказаны характеристики материала.

С помощью термодинамической базы данных FTLite из программного обеспечения FactSage можно выполнить комплексный термодинамический анализ и моделирование для процессов селективной экстракции и вакуумной очистки Nd и Dy из лома магнитов NdFeB с использованием расплава. Моделирование процесса может обеспечить для него идеальные условия (температура, отношение доли твердого состояния к жидкому металлу, давление, потребность в количестве тепла и т. д.) для переработки магнитного лома NdFeB.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 11.1. «Термостабильные магнитотвердые материалы и математические модели расчета их температурных характеристик для навигационных приборов нового поколения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [9–13].

Материалы и методы

Сплавы выплавляли в дуговой печи в среде аргона. Исследованные сплавы имели следующий состав (здесь и далее – в % (атом.)): образец 1 (фаза RF_4B) – $(\text{Nd}_{0,33}\text{Dy}_{0,67})(\text{Fe}_{0,60}\text{Co}_{0,40})_4\text{B}$; образец 2 (фаза RF_3) – $(\text{Nd}_{0,90}\text{Dy}_{0,10})(\text{Fe}_{0,61}\text{Co}_{0,39})_3$. Для выравнивания гомогенизации состава в разных частях слитка сплавы отжигали в вакуумной печи СНВЭ 1.3.1/16ИЗ в вакууме 10^{-3} Па при температуре 900 °С в течение 20 ч. Образцам придавали сферическую форму, поскольку только для этой формы точно известна величина однородного размагничивающего поля. Они не были текстурированными и могли рассматриваться как изотропные. Измерения проводили на вибрационном магнитометре в области температур 4,2–600 К и магнитном поле напряженностью – до 2400 кА/м. Параметры решетки определяли на рентгеновской установке ДРОН-3М на порошковых образцах с использованием трубки с излучением Fe K_α (длина волны 0,17889 нм). Параметры решетки для образца 1: $a = 0,504$ нм, $c = 0,686$ нм; для образца 2: $a = 0,514$ нм, $c = 2,461$ нм; плотность составила соответственно 8260 и 8080 кг/м³. Эти параметры соответствуют данным, приведенным в статьях [14, 15], других фаз не обнаружено. С помощью электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) обнаружено, что образцы являются однофазными. Определение локального химического состава образцов (с локальностью 1 мкм² и глубиной 1 мкм) проведено методами качественно-

го и количественного ЭЗМА на растровом электронном микроскопе EVOMA 10, оснащенном энергодисперсионным спектрометром X-Max, с применением калибровки по сертифицированным эталонам.

Результаты и обсуждение

Температурные зависимости намагниченности материалов образцов 1 и 2 представлены на рис. 1 и 2. Измерения проводили в магнитном поле напряженностью 800 и 2400 кА/м.

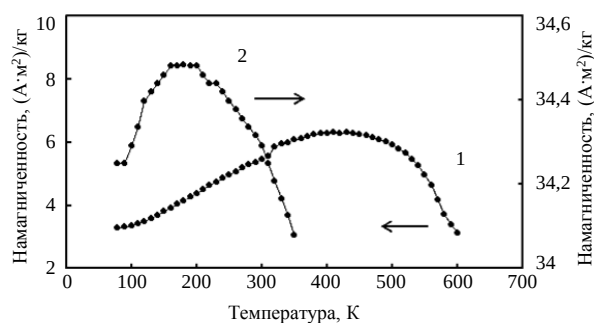


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности материалов $(\text{Nd}_{0,33}\text{Dy}_{0,67})(\text{Fe}_{0,60}\text{Co}_{0,40})_4\text{B}$ (1) и $(\text{Nd}_{0,90}\text{Dy}_{0,10})(\text{Fe}_{0,61}\text{Co}_{0,39})_3$ (2), измеренная в поле напряженностью 800 кА/м

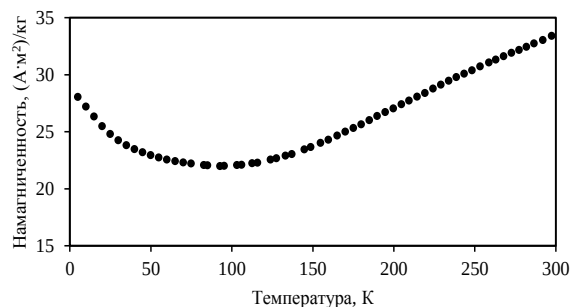


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности образца $(\text{Nd}_{0,33}\text{Dy}_{0,67})(\text{Fe}_{0,60}\text{Co}_{0,40})_4\text{B}$, измеренная в поле напряженностью 2400 кА/м

Как видно из данных рис. 1, максимальная намагниченность материала $(\text{Nd}_{0,33}\text{Dy}_{0,67})(\text{Fe}_{0,60}\text{Co}_{0,40})_4\text{B}$ составляет $6 \text{ (A·m}^2\text{)/кг}$, а аналогичная характеристика для материала $(\text{Nd}_{0,90}\text{Dy}_{0,10})(\text{Fe}_{0,61}\text{Co}_{0,39})_3$ имеет значение $34,5 \text{ (A·m}^2\text{)/кг}$. По кривым намагничивания установлено, что в этом поле образцы намагничены до насыщения как при температуре 80 К, так и при 350 К, а коэрцитивная сила не превышала 20 кА/м.

На рис. 2 представлена температурная зависимость намагниченности материала $(\text{Nd}_{0,33}\text{Dy}_{0,67})(\text{Fe}_{0,60}\text{Co}_{0,40})_4\text{B}$ (образец 1), измеренная в поле напряженностью 2400 кА/м. Измерения проводили на магнитометре, входящем в состав комплекса РРМС-9 со сверхпроводящим соленоидом, в области температур 4,2–300 К. Величина намагниченности образца 1 при температуре 290 К составила $33 \text{ (A·m}^2\text{)/кг}$.

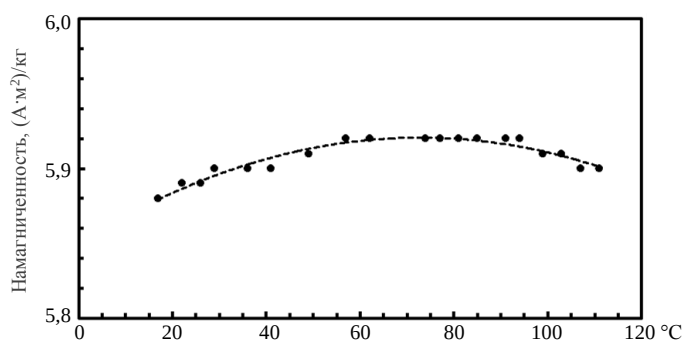


Рис. 3. Зависимость намагниченности в рабочей точке от температуры спеченного материала $(\text{Nd}_{0,29}\text{Dy}_{0,71})_{14,6}(\text{Fe}_{0,66}\text{Co}_{0,34})_{77,4}\text{B}_{8,03}$

На рис. 3 представлена температурная зависимость намагниченности спеченного постоянного магнита из материала состава $(\text{Nd}_{0,29}\text{Dy}_{0,71})_{14,6}(\text{Fe}_{0,66}\text{Co}_{0,34})_{77,4}\text{B}_{8,03}$, в котором методом ЭЗМА обнаружены фазы RF_4B и RF_3 . Измерения проводили с помощью

катушек Гельмгольца в области температур 13–100 °С. Величина температурного коэффициента индукции (ТКИ) в этом температурном диапазоне составила 0,008 %/°С. Измерение ТКИ проводили следующим образом. Для того чтобы исключить влияние необратимых потерь, образец нагревали в течение 2 ч до температуры 100 °С, выдерживали при этой температуре 20 мин и далее при охлаждении измеряли величину ТКИ. Как видно из данных рис. 3, температурное поведение намагниченности имеет нелинейный характер с максимумом при температуре 70 °С. Максимальное значение намагниченности (намагниченность насыщения) изотропного материала $(\text{Nd}_{0,33}\text{Dy}_{0,67})(\text{Fe}_{0,60}\text{Co}_{0,40})_4\text{B}$ (образец 1) при 20°С составляет 30,3 ($\text{A}\cdot\text{м}^2$)/кг, а для материала $(\text{Nd}_{0,90}\text{Dy}_{0,10})(\text{Fe}_{0,61}\text{Co}_{0,39})_3$ (образец 2) равна 84,0 ($\text{A}\cdot\text{м}^2$)/кг.

Рабочий температурный диапазон постоянных магнитов из материала системы $(\text{Nd}, \text{Dy})-(\text{Fe}, \text{Co})-\text{B}$ составляет от –60 до +100 °С. Исходя из полученных данных, представленных на рис. 1, наибольший вклад в температурную зависимость спеченных магнитов данного состава вносит фаза RF_4B , поэтому был проведен ЭЗМА спеченных магнитов материала системы $(\text{Nd}, \text{Dy})-(\text{Fe}, \text{Co})-\text{B}$ с различным содержанием кобальта в составе материала. На рис. 4 представлено объемное содержание фазы 1-4-1 и основной магнитной фазы 2-14-1 в спеченном материале системы $(\text{Nd}, \text{Dy})-(\text{Fe}, \text{Co})-\text{B}$ в зависимости от содержания кобальта.

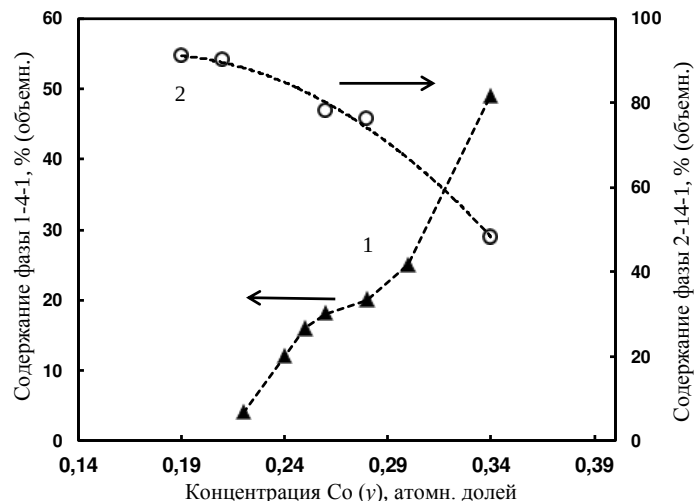


Рис. 4. Зависимость объемного содержания фаз в спеченном материале системы $(\text{Nd}, \text{Dy})-(\text{Fe}, \text{Co})-\text{B}$ от концентрации кобальта: 1 – фаза 1-4-1; 2 – основная магнитная фаза 2-14-1

Видно, что с увеличением содержания кобальта в составе материала спеченного магнита объемное содержание фазы $(\text{Nd}_{0,33}\text{Dy}_{0,67})(\text{Fe}_{0,60}\text{Co}_{0,40})_4\text{B}$ (RF_4B) увеличивается и достигает 50 % при $y = 0,34$ атомн. долей. Поэтому вклад в намагниченность всего материала от этой фазы будет иметь величину $0,13 \cdot 10^6$ А/м, а вклад фазы $(\text{Nd}, \text{Dy})(\text{Fe}, \text{Co})_3$ составит $0,68 \cdot 10^6$ А/м, поскольку ее содержание 25 % (объемн.). Из данных рис. 4 видно, что количество фазы 1-4-1 в материале сравнимо с содержанием основной магнитной фазы 2-14-1, что совершенно недопустимо, поскольку именно основная магнитная фаза 2-14-1 определяет свойства материала для использования в приборах.

В работе [16] исследованы поликристаллические образцы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$, отожженные при температуре 1000 °С в течение 120 ч. При температуре 77 К величина намагниченности в них составила 175 ($\text{A}\cdot\text{м}^2$)/кг, а при 293 К: 155 ($\text{A}\cdot\text{м}^2$)/кг. Этому соответствует довольно высокое значение температурного коэффициента намагниченности: $0,093 (\text{A}\cdot\text{м}^2)/(\text{кг}/\text{K}^{-1})$.

В работе [17] показано, что в спеченном материале $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_{13-16}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{\text{ост}}\text{B}_{7-9}$ (при $x = 0,49$; $y = 0,30$) содержание основной магнитной фазы $(\text{Nd}, \text{Dy})_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ (фаза А) составляет 34 % (объемн.). Содержание фаз $(\text{Nd}, \text{Dy})(\text{Fe}, \text{Co})_4\text{B}$ (фаза 1-4-1) и $(\text{Nd}, \text{Dy})(\text{Fe}, \text{Co})_3$ (фаза 1-3) составляет 20 и 25 % (объемн.) соответственно. В образце состава $(\text{Nd}_{0,28}\text{Dy}_{0,71})_{14,64}(\text{Fe}_{0,66}\text{Co}_{0,34})_{77,34}\text{B}_{8,02}$ содержание основной магнитной фазы 2-14-1 составило 50 % (объемных), фазы $(\text{Nd}, \text{Dy})(\text{Fe}, \text{Co})_4\text{B}$ – также 50 % (объемн.), других фаз не обнаружено. Вклад в намагниченность фазы А при температуре 20 °С составит 4,34 МА/м. Таким образом, получается, что этот вклад приблизительно в 30 раз больше вклада фазы $(\text{Nd}_{0,33}\text{Dy}_{0,67})(\text{Fe}_{0,60}\text{Co}_{0,40})_4\text{B}$ (0,13 МА/м), так что вклад в намагниченность оказывается небольшим. Однако влияние посторонних фаз не ограничивается лишь прямым суммированием их намагниченности с намагниченностью основной фазы. Влияние посторонних фаз может быть косвенным. Например, если эти фазы находятся в промежутках между зернами основной магнитной фазы, они могут иметь определяющее значение для движения доменных стенок через границы от одной магнитной фазы к другой, а также служить местами зарождения доменов обратной намагниченности и таким образом влиять на свойства материала даже при небольших концентрациях.

Не так давно разработана многокомпонентная термодинамическая база данных для системы Nd-Fe-B-Mg [18], которая затем была расширена, так что в ней имеются термодинамические параметры, учитывающие взаимодействия атомов с Co , Ni , Dy , Pr , Cu , Ni и другими элементами в твердых и жидких растворах многокомпонентной системы. Эти данные необходимы для понимания сложных химических взаимодействий между компонентами постоянных магнитов и дают возможность для расчета термодинамических свойств и фазовых равновесий даже в отсутствие экспериментальных данных.

Помимо твердых растворов с железом с гранецентрированной (ГЦК) и объемноцентрированной (ОЦК) кубическими решетками, рассчитаны системы состава Fe-B-Nd_6 . Система « Nd + твердый раствор $\text{Fe}_{14}(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{B}$ » гексагональной плотноупакованной структуры (ГПУ) и ОЦК-твердые растворы описывались формализмом с подходом из двух подрешеток $(\text{Nd}, \text{Dy})_I^I \text{V}_n^{\text{II}}$, где подрешетка I (узел замещения) может быть занята атомами Nd и Dy , а подрешетка II (междоузлие) – вакансией (Va). Количество промежуточных мест (n) равно 1 – для решетки ГПУ и 3 – для ОЦК-структур. В таком приближении молярная энергия Гиббса твердого раствора может быть выражена как

$$G = \sum_{i=\text{Nd}, \text{Dy}} y_i y_{\text{Va}} G_{i \text{Va}_n}^\circ + RT \sum_{i=\text{Nd}, \text{Dy}} y_i \ln y_i + \sum_{i, j=\text{Nd}, \text{Dy}}^a L_{i, j: \text{Va}} y_i y_j (y_j - y_i)^a, \quad (1)$$

где y_i и y_j – доли узлов i - и j -элементов в подрешетке I; R – газовая постоянная; $G_{i \text{Va}_n}^\circ$ – молярные энергии Гиббса фаз ГПУ или ОЦК (Nd и Dy). Двоичные параметры $L_{i, j: \text{Va}}$ между атомами i и j в подрешетке I – подбираемые параметры модели.

Поскольку элементы Nd и Dy имеют схожий химический состав, ожидалось, что Nd может заменить Dy в тройном соединении $\text{Fe}_{14}\text{RE}_2\text{B}$ (T1) (где RE – rare earth), образуя твердый раствор $\text{Fe}_{14}(\text{Dy}, \text{Nd})_2\text{B}$. Твердый раствор смоделирован с использованием приближения из трех подрешеток. Термодинамическая оптимизация бинарных, тройных и четверных систем в многокомпонентной системе Dy-Nd-Fe-B выполнена на основе всех имеющихся термодинамических данных для соединений, твердых и жидких растворов и получены фазовые диаграммы (рис. 5).

Предельный случай этой фазовой диаграммы (при отсутствии кобальта) имеет отношение к материалу постоянных магнитов, представленных в данной статье. При температуре 1000 °С дополнительные фазы могут образовываться в такой системе лишь при концентрациях неодима больше 0,6. Это свидетельствует о том, что наличие кобальта значительно меняет энергию Гиббса в формуле (1). Перерасчет этой энергии и ее оптимизация необходимы для описания образования слабомагнитных фаз.

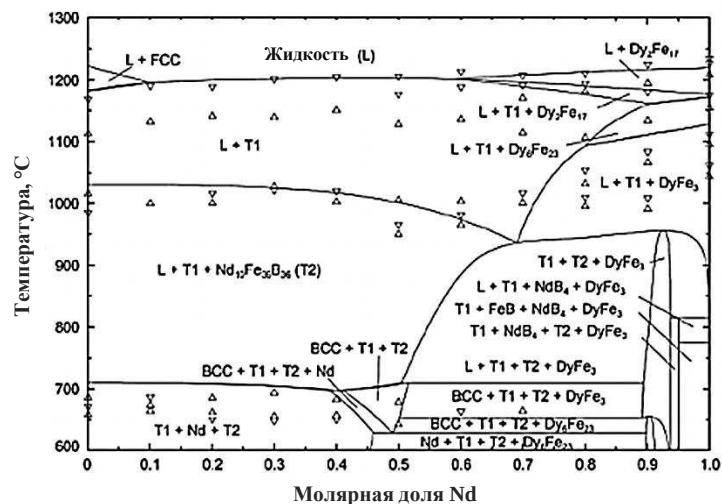


Рис. 5. Фазовая диаграмма, рассчитанная в работе [18] для системы (Nd, Dy)–(Fe)–В при молярной доле железа 0,75

Заключения

Спеченные материалы системы Nd–Dy–Fe–Co–В с высоким содержанием кобальта, полученные при стандартных условиях термообработки и размере зерен ~ 1 мкм, содержат большое количество посторонних фаз. Их вклад усредняется со вкладом основной магнитной фазы, давая в результате заниженные значения коэрцитивной силы, намагниченности и остаточной намагниченности. Это затрудняет использование данных сплавов с высоким содержанием кобальта в тех устройствах, где остаточная намагниченность важна. Необходимо проведение дальнейших исследований в части модификации основной магнитной фазы, частично легированной кобальтом, для снижения температурной зависимости намагниченности. При этом необходимо разработать технологию, которая позволяла бы контролировать фазовый состав с максимальным содержанием основной магнитной фазы и минимальным содержанием второстепенных фаз. Поэтому необходимо также исключить сильномагнитные фазы типа RF_4B и RF_3 и использовать в качестве магнитоизолирующей прослойки зерен основной магнитной фазы эвтектики как в классическом материале системы Nd–Fe–В. Достичь этого возможно путем выплавки сплава, легированного кобальтом, с близким по химическому составу к стехиометрическому, последующей гомогенизацией в вакуумных печах сопротивления. После этого на стадии порошкового передела можно использовать порошок-добавку эвтектического сплава на основе тяжелого РЗМ, который будет второстепенной фазой, изолирующей зерна основной магнитной фазы в материале постоянного магнита, и благодаря высокой активности РЗМ модифицировать поверхностные слои зерен этой фазы. В результате величина коэрцитивной силы постоянного магнита будет больше, но данный процесс необходимо проверить экспериментально.

Список источников

1. Распопов В.Я. Микромеханические приборы: учеб. пособие. Тула: Тульск. гос. ун-т, 2002. 392 с.
2. Арнольд Р.Р. Расчет и проектирование магнитных систем с постоянными магнитами. М.: Энергия, 1969. 184 с.
3. Каблов Е.Н., Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Валеев Р.А., Моисеева Н.С., Степанова С.В., Петраков А.Ф., Терешина И.С., Репина М.В. Термостабильные кольцевые магниты с радиальной текстурой на основе Nd(Pr)–Dy–Fe–Co–В // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 3. С. 43–47.
4. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Назарова Н.В. Влияние диспрозия и кобальта на температурную зависимость намагниченности и фазовый состав материала системы Nd–Dy–Fe–Co–В // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 4. С. 3–10.

5. Christodoulou C.N., Wallace W.E., Massalski T.B. Magnetic hardening of Pr–Co–B sintered magnets // *Journal of Applied Physics*. 1989. Vol. 66. P. 2749–2751.
6. Gros Y., Hartmann-Boutron F., Meyer C. et al. Mossbauer study of compounds $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ and RFe_4B // *Journal de Physique*. 1988. Vol. 49. P. C8-547–C8-548.
7. Gros Y., Hartmann-Boutron F., Meyer C. et al. Preparation and ^{57}Fe Mossbauer study of PrCo_3FeB , NdCo_3FeB , SmCo_3FeB and $\text{SmCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1988. Vol. 74. P. 319–326.
8. Herve M., Oliver I., Fernande G., Gary J.L. A structural magnetic and Mossbauer spectral study of the $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ compounds with $x = 0-3$ // *Faculty Research Creative Works*. URL: http://scholarsmine.mst.edu/faculty_work/39 (дата обращения: 15.06.2022).
9. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
10. Моргунов Р.Б., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В. Температурная стабильность редкоземельных магнитов, поддерживаемая с помощью магнитокалорического эффекта // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94.
11. Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Резчикова И.И. Влияние легирования тербием и гадолинием на термостабильность и магнитные свойства спеченных материалов Pr–Tb–Gd–Fe–Co–B // *Труды ВИАМ*. 2019. № 7 (79). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.
12. Коплак О.В., Куницына Е.И., Валеев Р.А., Королев Д.В., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Ферромагнитные микропровода $\alpha\text{-Fe}/(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ для микроманипуляторов и полимерных композитов // *Труды ВИАМ*. 2019. № 11 (83). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-60-67.
13. Моргунов Р.Б., Коплак О.В., Таланцев А.Д., Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А. Феноменология петель магнитного гистерезиса в многослойных микропроводах $\alpha\text{-Fe}/\text{DyPrFeCoB}$ // *Труды ВИАМ*. 2019. № 7 (79). Ст. 08. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-67-75.
14. Pedziwiatr A.T., Jiang S.Y., Wallace W.E. et al. Magnetic properties of RCo_4B compounds where $\text{R} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ and Er // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1987. Vol. 66. P. 69–73.
15. Liao L.X., Altounian Z., Ryan D.H. Cobalt site preferences in iron rare-earth-based compounds // *Physical Review B*. 1993. Vol. 47. No. 17. P. 11230–11241.
16. Bolzoni F., Leccabue F., Moze O. et al. 3d and 4f magnetism in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ and $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ compounds // *Journal of Applied Physics*. 1987. Vol. 61. P. 5369–5373.
17. Buschow K.H.J., de Mooij D.B., Sinnema S. et al. Magnetic and crystallographic properties of ternary rare earth compounds of the type $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1985. Vol. 51. P. 211–217.
18. Ende M.V., Jung I., Kim Y.H., Kim T. Thermodynamic optimization of the Dy–Nd–Fe–B system and application in the recovery and recycling of rare earth metals from NdFeB magnet // *Green Chem*. 2015. Vol. 17. P. 2246–2261.

References

1. Raspopov V.Ya. *Micromechanical devices: textbook*. Tula: Tula State Univ., 2002, 392 p.
2. Arnold R.R. *Calculation and design of magnetic systems with permanent magnets*. Moscow: Energiya, 1969, 184 p.
3. Kablov E.N., Piskorsky V.P., Burkhanov G.S., Valeev R.A., Moiseeva N.S., Stepanova S.V., Petrakov A.F., Tereshina I.S., Repina M.V. Thermally stable ring magnets with radial texture based on Nd(Pr)–Dy–Fe–Co–B. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 2011, no. 3, pp. 43–47.
4. Kablov E.N., Petrakov A.F., Piskorsky V.P., Valeev R.A., Nazarova N.V. Influence of dysprosium and cobalt on the temperature dependence of magnetization and phase composition of the material of the Nd–Dy–Fe–Co–B system. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2007, no. 4, pp. 3–10.
5. Christodoulou C.N., Wallace W.E., Massalski T.B. Magnetic hardening of Pr–Co–B sintered magnets. *Journal of Applied Physics*, 1989, vol. 66, pp. 2749–2751.
6. Gros Y., Hartmann-Boutron F., Meyer C. et al. Mossbauer study of compounds $\text{RCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ and RFe_4B . *Journal de Physique*, 1988, vol. 49, pp. C8-547–C8-548.

7. Gros Y., Hartmann-Boutron F., Meyer C. et al. Preparation and ^{57}Fe Mossbauer study of PrCo_3FeB , NdCo_3FeB , SmCo_3FeB and $\text{SmCo}_2\text{Fe}_2\text{B}$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1988, vol. 74, pp. 319–326.
8. Herve M., Oliver I., Fernande G., Gary J.L. A structural magnetic and Mossbauer spectral study of the $\text{DyCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{B}$ compounds with $x = 0-3$. Faculty Research Creative Works. Available at: http://scholarsmine.mst.edu/faculty_work/39 (accessed: June 15, 2022).
9. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». Aviacionnye materialy i tehnologii, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
10. Morgunov R.B., Piskorskiy V.P., Valeev R.A., Korolev D.V. The thermal stability of rare-earth magnets supported by means of the magnetocaloric effect. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2019, no. 1 (54), pp. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94.
11. Piskorsky V.P., Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Rezhikova I.I. Terbium and gadolinium dopin g influence on thermal stability and magnetic properties of sintered magnets Pr-Tb-Gd-Fe-Co-B . Trudy VIAM, 2019, no. 7 (79), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.
12. Koplak O.V., Kunitsyna E.I., Valeev R.A., Korolev D.V., Piskorskii V.P., Morgunov R.B. Ferromagnetic microwires $\alpha\text{-Fe}/(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ for micromanipulators and polymer composites. Trudy VIAM, 2019, no. 11 (83), paper no. 7. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-60-67.
13. Morgunov R.B., Koplak O.V., Talantsev A.D., Korolev D.V., Piskorskij V.P., Valeev R.A. The phenomenology of the magnetic hysteresis loops in multilayer microwires $\alpha\text{-Fe}/\text{DyPrFeCoB}$. Trudy VIAM, 2019, no. 7 (79), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-67-75.
14. Pedziwiatr A.T., Jiang S.Y., Wallace W.E. et al. Magnetic properties of RCo_4B compounds where $\text{R} = \text{Y, Pr, Nd, Gd}$ and Er . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1987, vol. 66, pp. 69–73.
15. Liao L.X., Altounian Z., Ryan D.H. Cobalt site preferences in iron rare-earth-based compounds. Physical Review B, 1993, vol. 47, no. 17, pp. 11230–11241.
16. Bolzoni F., Leccabue F., Moze O. et al. 3d and 4f magnetism in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ and $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ compounds. Journal of Applied Physics, 1987, vol. 61, pp. 5369–5373.
17. Buschow K.H.J., de Mooij D.B., Sinnema S. et al. Magnetic and crystallographic properties of ternary rare earth compounds of the type $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1985, vol. 51, pp. 211–217.
18. Ende M.V., Jung I., Kim Y.H., Kim T. Thermodynamic optimization of the Dy-Nd-Fe-B system and application in the recovery and recycling of rare earth metals from NdFeB magnet. Green Chemistry, 2015, vol. 17, pp. 2246–2261.

Информация об авторах

Валеев Руслан Анверович, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Королев Дмитрий Викторович, старший научный сотрудник, д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Моргунов Роман Борисович, ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Пискорский Вадим Петрович, заместитель начальника лаборатории по науке, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ruslan A. Valeev, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Dmitry V. Korolev, Senior Researcher, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Roman B. Morgunov, Leading Researcher, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vadim P. Piskorsky, Deputy Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 06.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 08.08.2022.
The article was submitted 06.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 08.08.2022.

Научная статья

УДК 620.193.8:678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-69-80

СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ НА ГРИБОСТОЙКОСТЬМ.И. Валуева¹, И.В. Зеленина¹, А.В. Начаркина¹, Ю.С. Горяшник¹

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

Аннотация. Представлены результаты изменения свойств высокотемпературного углепластика ВКУ-61 авиационного назначения после испытаний на грибостойкость, полученные с применением различных методов испытаний. Сохранение прочности при статическом изгибе составляет 79–92 % независимо от метода испытания на грибостойкость. Для сравнения приведены данные по грибостойкости углепластиков на основе полимерных связующих различной химической природы. Приведены результаты сохранения механических свойств рассмотренных углепластиков после 3 мес экспозиции в тепловлажностных условиях, в том числе и после воздействия плесневых грибов.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, углепластики, авиационная техника, грибостойкость, воздействие плесневых грибов, связующие

Для цитирования: Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Горяшник Ю.С. Свойства высокотемпературных углепластиков после испытаний на грибостойкость // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-69-80.

Scientific article

PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS AFTER TESTS FOR FUNGUS RESISTANCEM.I. Valueva¹, I.V. Zelenina¹, A.V. Nacharkina¹, Yu.S. Goryashnik¹

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

Abstract. The article presents the results of changes in the properties of high-temperature carbon fiber reinforced plastic VKU-61 for aviation purposes after testing for fungus resistance, obtained using various test methods. The retention of strength in static bending is 79–92 %, regardless of the method of testing for fungus resistance. For comparison, data on the fungus resistance of carbon plastics based on polymer binders of various chemical nature are given. The results of preservation of the mechanical properties of the considered carbon plastics after 3 months of exposure to heat and humidity conditions, including after exposure to mold fungi, are presented.

Keywords: polymer composite materials, carbon fiber reinforced plastics, aircraft products, mushroom resistance, exposure to fungi, binders

For citation: Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Goryashnik Yu.S. Properties of high-temperature carbon fiber reinforced plastics after tests for fungus resistance. Trudy VIAM, 2022, no. 11 (117), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-69-80.

Введение

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ), в частности углепластики, широко применяются в конструкциях изделий авиационной и другой современной техники [1–8]. Перспективным направлением работ является в том числе разработка и исследование высокотемпературных ПКМ на основе термостойких полимерных связующих, предназначенных для применения в составе теплонагруженных элементов деталей [9–15].

В процессе эксплуатации материалов в конструкции они подвергаются воздействию различных внешних факторов, в связи с чем необходимо проведение исследований, направленных на оценку влияния данных факторов на свойства материала [14–16].

Среди внешних факторов воздействия наиболее существенное влияние на ПКМ, в частности на углепластики, оказывают вода/влажность и температура [17, 18]. Тепло и влажность являются благоприятными условиями для развития различных микроорганизмов, в том числе и плесневых грибов. Изучение микробиологической стойкости материалов при воздействии плесневых грибов – одно из важных направлений исследований [19–25].

Развитие микроорганизмов может происходить из-за внешних загрязнений материала или за счет его компонентов, при этом благоприятная внешняя среда (повышенная влажность и температура) будет способствовать развитию микроорганизмов. К числу возможных последствий биоповреждений, вызванных деятельностью микроорганизмов, относятся: потеря чувствительности радиоэлектронных устройств, изменение электрических параметров электронных устройств, нарушение светопропускания и отражения оптических приборов, нарушение режима работы топливных систем, изменение свойств и уменьшение сроков службы материалов [26–28].

В данной работе представлены результаты изменения свойств высокотемпературного углепластика марки ВКУ-61 на основе полиимидного связующего на рабочую температуру до 320 °С, оцениваемые после проведения испытаний на стойкость к плесневым грибам в соответствии с ГОСТ 9.049–91 (методы 1–3). Для сравнения приведены данные по грибостойкости некоторых других углепластиков, разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, на основе термостойких термореактивных связующих различной химической природы: полициануратного, бисмалеинимидного, полиимидного, фталонитрильного, а также непрерывных углеродных армирующих наполнителей в виде лент и тканей.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы (ПКМ)» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Основным объектом, исследуемым в данной работе, являлся углепластик марки ВКУ-61 с укладкой слоев $[0]_{12}$ с рабочей температурой до 320 °С. Для сравнения рассмотрены также другие высокотемпературные углепластики на основе однонаправленных и равнопрочных углеродных наполнителей и термореактивных полимерных связующих различной химической природы с рабочей температурой до 350 °С.

Перечень рассматриваемых в данной работе углепластиков, разработанных и исследованных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, а также методы и параметры проведения испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исследуемые углепластики

Углепластик, схема армирования	Состав углепластика		Рабочая темпера- тура, °С	Метод и параметры испытаний
	марка связующего (тип связующего)	наполнитель		
ВКУ-39, [0] _n	ВСЭ-1212 (эпоксидное)	Ткань углеродная Porcher (арт. 3692)	120	ГОСТ 9.049–91 (метод 2), температура $T = 29 \pm 2$ °С, влажность ϕ – не менее 90 % + плесневые грибы
ВКУ-42 с пла- кирующим слоем органо- пластика, [0] _n	ВСТ-32 (полициануратное)	Ткань углеродная Porcher (арт. 4750)	200	ГОСТ 9.049–91 (метод 2), $T = 29 \pm 2$ °С, ϕ – не менее 90 % + плесневые грибы
КМУ-8, [0] _n	ПАИС-104 (бисмалеинимидное)	Лента углеродная Элур-П	250	ОСТ 1 90264–77, $T = 29 \pm 2$ °С, ϕ – не менее 90 % + плесневые грибы
БМИ-3/3692*, [0] _n	БМИ-3 (бисмалеинимидное)	Ткань углеродная Porcher (арт. 3692)	250 (кратко- временно)	ГОСТ 9.049–91 (метод 2), $T = 29 \pm 2$ °С, ϕ – не менее 90 % + плесневые грибы
КМУ-2ЛП, [0] _n	СП-97 (полиимидное)	Лента углеродная ЛУ-П	280	ОСТ 1 90264–77, $T = 29 \pm 2$ °С, ϕ – не менее 90 % + плесневые грибы
ВКУ-61, [0] _n	ВС-51 (полиимидное)	Ткань углеродная ВТКУ-2.200	До 320	ГОСТ 9.049–91 (методы 1–3), $T = 29 \pm 2$ °С, ϕ – не менее 90 % + плесневые грибы
ВКУ-38ЖН, [0] _n	ВСН-31 (фталонитрильное)	Высокомодульный жгут ЖГВ-430-12К или лента УТОВ- 300-200 из жгута ЖГВ-430-12К	300–350	ГОСТ 9.049-91 (метод 2), $T = 29 \pm 2$ °С, ϕ – не менее 90 % + плесневые грибы

* Разработка АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина».

Испытания образцов углепластиков ранних разработок проводились в соответствии с отраслевой документацией (КМУ-2ЛП и КМУ-8 – по ОСТ 1 90264–77) [29]. Испытания на устойчивость к воздействию плесневых грибов углепластиков, разработанных после 1991 г., проводились в соответствии с ГОСТ 9.049–91 (метод 2) [30, 31]. Испытание углепластика марки ВКУ-61 на воздействие плесневых грибов проводилось в соответствии с ГОСТ 9.049–91 по методам 1–3 (рис. 1), выбираемых в зависимости от предполагаемых возможных воздействий на материал в процессе его эксплуатации. Для сравнения в аналогичных температурно-влажностных условиях были выдержаны контрольные образцы углепластиков (без добавления спор грибов). Продолжительность испытаний углепластиков, перечисленных в табл. 1, составляла 3 мес.

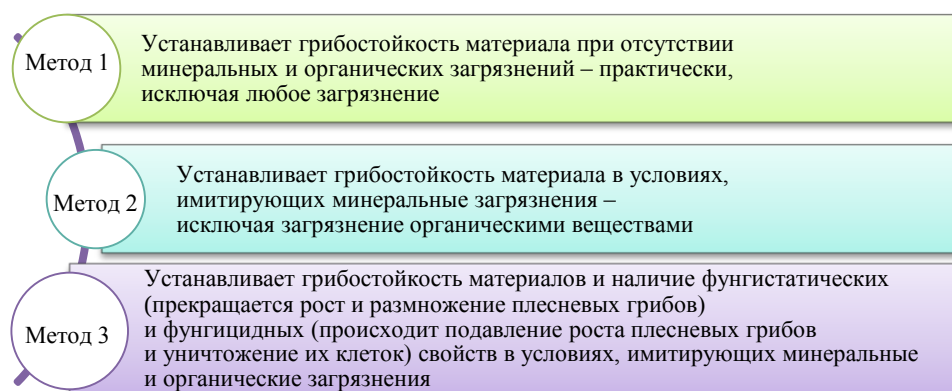


Рис. 1. Методы испытаний на грибостойкость

После окончания испытаний проводили оценку степени развития плесневых грибов в соответствии с 6-балльной шкалой ГОСТ 9.048–89, приведенной в табл. 2.

Таблица 2

Шкала оценки грибостойкости по интенсивности развития грибов [30]

Балл	Характеристика балла
0	Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено
1	Под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий
2	Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение
3	Невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом
4	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих <25 % испытываемой поверхности
5	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих >25 % испытываемой поверхности

Оценку степени развития плесневых грибов проводили, исследуя поверхность образцов под микроскопом Leica M165FC при увеличении $\times(56-60)$.

Для оценки влияния плесневых грибов на свойства углепластиков проводится определение прочности либо при изгибе, либо при межслойном сдвиге, либо при сжатии. Для углепластика ВКУ-61 определяли прочность и модуль упругости при статическом изгибе по ГОСТ Р 56805–2015 на испытательной машине LFM-100. Нормативная документация на другие виды испытаний приведена далее.

Результаты и обсуждение

Для новой разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ – полиимидного углепластика марки ВКУ-61 с диапазоном рабочих температур от -60 до $+320$ °С – проведено комплексное исследование грибостойкости по ГОСТ 9.049–91 с применением трех методов.

Образцы углепластика ВКУ-61 очищали от углеродной пыли, образующейся при нарезке образцов, и обезжиривали. На поверхность части образцов были нанесены загрязнения, предусматриваемые методами 2 (минеральные загрязнения) и 3 (минеральные и органические загрязнения). Для испытания применялись следующие виды грибов: *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus oryzae*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium cyclopium*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces varioti*. Поверхность образцов, как с нанесенными загрязнениями, так и без них, обрабатывали суспензией спор грибов путем равномерного распределения ее с помощью пульверизатора, не допуская слияния капель. Поверхность контрольных образцов, предназначенных для проведения испытаний под воздействием влаги и температуры, обработке не подвергали. Образцы выдерживали в испытательной камере при температуре 29 ± 2 °С и относительной влажности >90 %, продолжительность испытаний с момента установления режима составляла 84 сут.

После окончания испытаний проводили оценку степени развития плесневых грибов в соответствии с 6-балльной шкалой ГОСТ 9.048–89 – путем внешнего осмотра невооруженным глазом и под микроскопом.

Балльная оценка степени развития плесневых грибов на углепластике ВКУ-61 дана в соответствии с 6-балльной шкалой ГОСТ 9.048–89, результаты испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3

Оценка развития плесневых грибов на углепластике марки ВКУ-61

Метод испытаний	Степень развития плесневых грибов, балл	Результаты осмотра
1	2	Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение
2	3	Невооруженным глазом мицелий и спороношение едва видны, но отлично видны под микроскопом
3	5	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих >25% испытываемой поверхности
Контроль (без добавления грибов)	0	Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено

Видно, что степень развития плесневых грибов различна в зависимости от применяемого метода исследований. По результатам исследований углепластик ВКУ-61 можно классифицировать как содержащий питательные вещества, способствующие лишь незначительному развитию грибов и с отсутствующим фунгицидным эффектом.

На рис. 2 приведены фотографии поверхности образцов углепластика ВКУ-61 в исходном состоянии и после проведения исследований для оценки грибостойкости. Видно, что экспозиция в условиях тепловлажностного воздействия контрольных образцов (без добавления спор грибов) не приводит к каким-либо видимым изменениям поверхности углепластика (рис. 2, б). На поверхности образцов углепластика, обработанных суспензией спор грибов, видны развитый мицелий и спороношение, причем на образцах, загрязненных по методу 3, обрастание грибами значительно больше и составляет 5 баллов.

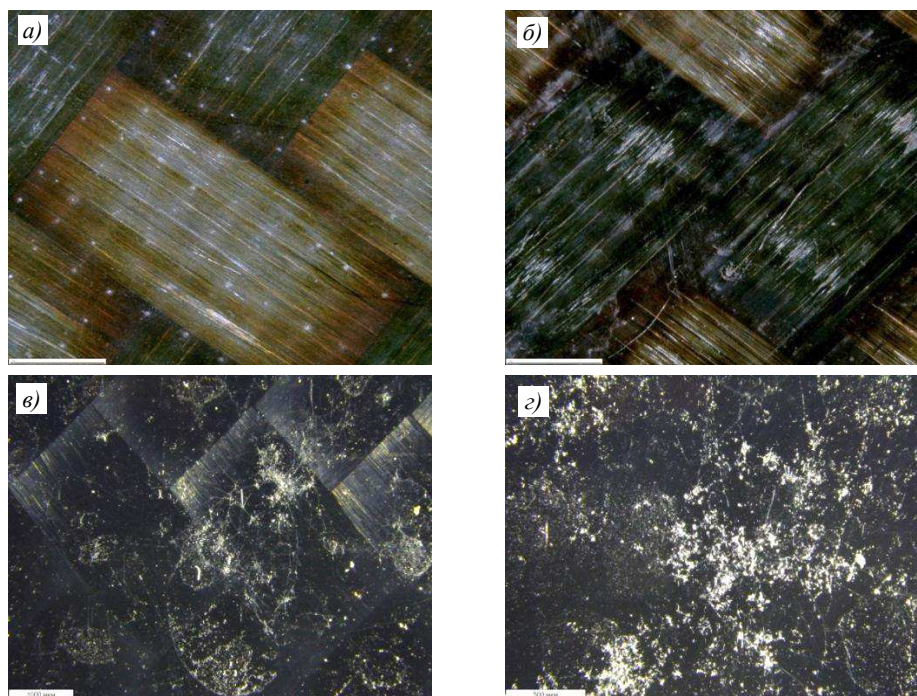


Рис. 2. Фотографии поверхности образцов из углепластика ВКУ-61 после проведения исследований для оценки грибостойкости: а – в исходном состоянии; б – контрольный (без добавления грибов); в – испытанный по методу 1 (степень развития плесневых грибов 2 балла); г – испытанный по методу 3 (степень развития плесневых грибов 5 баллов)

Свойства углепластика марки ВКУ-61 после воздействия плесневых грибов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Свойства углепластика марки ВКУ-61 после воздействия плесневых грибов

Свойства по ГОСТ Р 56805–2015	Температура испытания, °С	В исходном состоянии	После испытаний по методу			
			Без добавления спор грибов (контрольные образцы)	1	2	3
Прочность при изгибе, МПа	23±3	656	569	573	521	564
	320	613	545	564	487	505
Модуль упругости при изгибе, ГПа	23±3	55	55	55	55	55
	320	55	53	53	54	54

На рис. 3 приведены данные относительного сохранения прочности образцов углепластика ВКУ-61, испытанных после воздействия плесневых грибов (за 100 % приняты значения для углепластика в исходном состоянии).

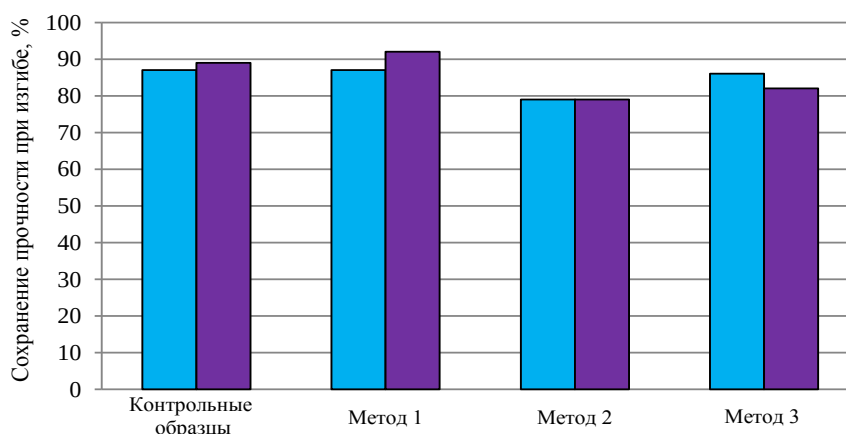


Рис. 3. Сохранение прочности при изгибе при температуре испытания 23±3 (■) и 320 °С (■) для углепластика ВКУ-61 после воздействия плесневых грибов

Из данных табл. 4 и рис. 3 видно, что сохранение прочности при изгибе углепластика марки ВКУ-61 после 3 мес экспозиции при влажности >90 % и температуре 29±2 °С (контрольные образцы без добавления грибов) составило 87 % при температуре испытаний 23±3 °С, а при температуре испытаний 320 °С: 89 % (по отношению к исходным значениям прочности). Такое же высокое сохранение свойств углепластика наблюдается и на образцах, зараженных плесневыми грибами. Сохранение прочности при изгибе после 1 и 3 методов испытаний составляет при температуре испытаний 23±3 °С соответственно 86 и 87 %, а при температуре испытаний 320 °С: 82 и 92 %. Наименьший процент сохранения прочности при изгибе при двух температурах испытаний (79 %) показали образцы углепластика, испытанные по методу 2. Модуль упругости при изгибе во всех случаях остается практически без изменений. Таким образом, видно, что наличие плесневых грибов на поверхности углепластика практически не влияет на прочность углепластика марки ВКУ-61 на основе полиимидного связующего.

Для сравнения приведены данные по грибостойкости других теплостойких углепластиков (на рабочие температуры от 200 до 350 °С), разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. В табл. 5 представлены результаты испытаний углепластиков на основе термостойких термореактивных полимерных связующих различной химической природы (полициануратного, бисмалеинимидного, полиимидного и фталонитрильного) и для сравнения с ними – углепластика на основе эпоксидного связующего.

Таблица 5

Результаты испытаний углепластиков после воздействия плесневых грибов

Материал	Обрастание грибами, балл	Свойства (нормативная документация на испытания)	Температура испытания, °С	Среднее значение свойств		
				в исходном состоянии	после экспозиции при	
					влажности	влажности + плесневые грибы
ВКУ-39	1	Прочность при изгибе, МПа (ASTM D 7264/D 7264M)	23±3	1000	960	990
			120	760	680	720
		Прочность при межслойном сдвиге, МПа (ASTM D 2344/D 2344M)	23±3	73	74	72
			120	46	41	40
ВКУ-42 с лакирующим слоем органо-пластика	0	Предел прочности при сжатии, МПа (ГОСТ 25.602–80)	23±3	630	600	610
			200	475	155	210
КМУ-8	1	Прочность при изгибе, МПа (ГОСТ 25.604–82)	23±3	1127	1097	1078
БМИ-3/3692	0–1	Прочность при изгибе, МПа (ASTM D 7264/ D 7264M)	23±3	1070	1160	1060
			250	450	380	300
		Прочность при межслойном сдвиге, МПа (ASTM D 2344/D 2344M)	23±3	68	73	78
КМУ-2ЛП	1	Прочность при изгибе, МПа (ГОСТ 25.604–82)	23±3	1089	1080	1080
			300	785	780	769
ВКУ-38ЖН	2	Прочность при межслойном сдвиге, МПа (РД 50-675-88)	23±3	45	45	43
			350	31	24	26

Оценку грибостойкости проводили в условиях, имитирующих минеральные загрязнения (метод 2) в течение 3 мес. Температурно-влажностные параметры проведения испытаний приведены в табл. 1.

Из данных табл. 5 видно, что углепластики на основе термореактивных связующих различной химической природы можно отнести либо к материалам, не являющимся питательной средой для грибов и грибоустойчивыми при наличии минеральных загрязнений (углепластик ВКУ-42), либо к материалам, содержащим питательные вещества, способствующие лишь незначительному развитию грибов.

На рис. 4 приведены данные относительного сохранения прочности образцов углепластиков, которые указаны в табл. 5, испытанных после микологического воздействия (за 100 % приняты значения прочности для углепластиков в исходном состоянии).

Из приведенных данных (табл. 5, рис. 4) видно, что сохранение прочности для рассматриваемых углепластиков (ВКУ-39, ВКУ-42, ВКУ-8, КМУ-2ЛП, БМИ-3/3692, ВКУ-38ЖН) при температуре испытаний 23±3 °С после 3 мес экспозиции в тепловлажностных условиях составляет 95–100 %. После экспозиции перечисленных углепластиков в аналогичных тепловлажностных условиях, в том числе и после воздействия плесневых грибов, сохранение прочности остается на том же уровне 95–99 %.

При проведении испытаний экспонированных углепластиков при повышенной температуре наблюдается снижение сохранения свойств (в %), зависящее как от вида испытаний, так и от природы углепластика. Сохранение прочности при изгибе при рабочей температуре углепластиков после 3 мес экспозиции в тепловлажностных условиях, в том числе и после воздействия плесневых грибов, также достаточно велико и составляет 79–98 %, за исключением углепластика БМИ-3/3692 (сохранение прочности 66–84 %). Более чувствительны к повышенной температуре эти значения при межслойном сдвиге (рис. 4, б): сохранение прочности при рабочей температуре для углепластика ВКУ-39 составляет 87–89 %, для углепластика ВКУ-38ЖН: 77–83 %.

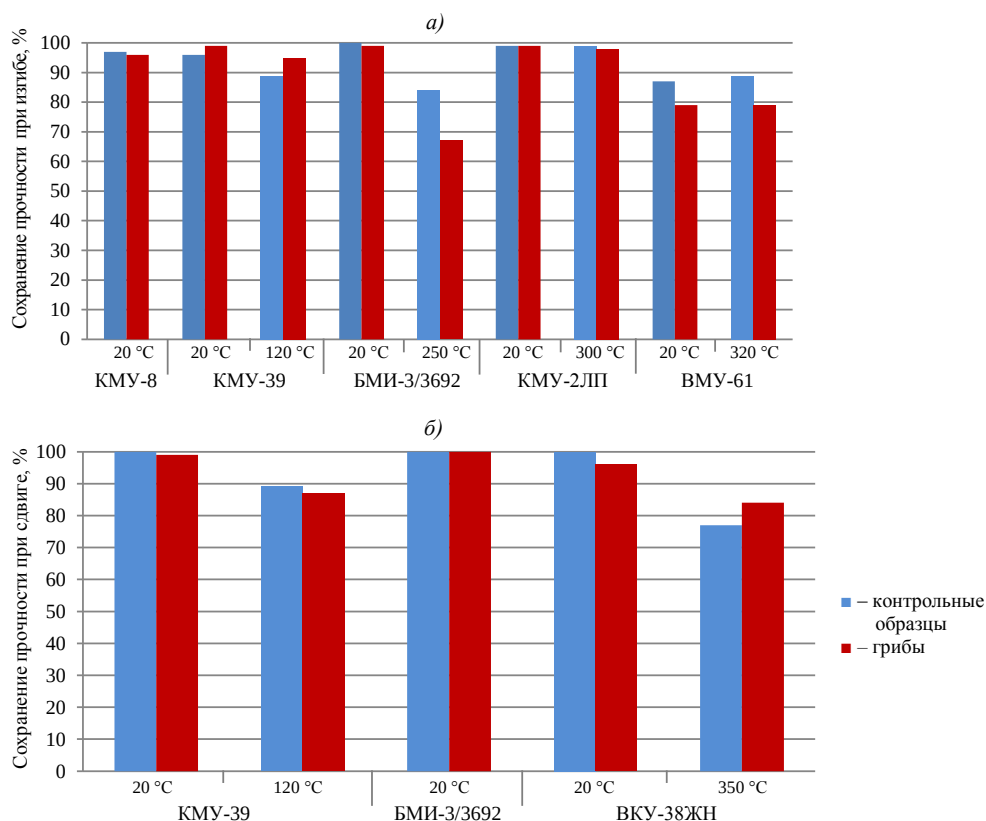


Рис. 4. Сохранение прочности при изгибе (а) и межслойном сдвиге (б) при различных температурах углепластиков на основе связующих различных классов после воздействия плесневых грибов

Еще меньшее сохранение прочности при сжатии после 3 мес экспозиции в тепловлажностных условиях, в том числе и после воздействия плесневых грибов, наблюдается при повышенной температуре у углепластика ВКУ-42 с плакирующим слоем органопластика: 33 % (контрольные образцы) и 44 % (влаги + плесневые грибы). Это связано со сравнительно низкой устойчивостью полициануратных связующих к воздействию влаги при повышенной температуре [32–34].

Наличие плесневых грибов на поверхности материалов практически не влияет на прочностные свойства углепластиков, что подтверждается одинаковым уровнем сохранения значений прочностных характеристик. Кроме того, в связи с тем, что ПКМ в конструкциях изделий применяются, как правило, с нанесенными лакокрасочными или иными защитными покрытиями, представляет интерес проведение микробиологических исследований ПКМ с данными покрытиями, а также исследований грибостойкости перспективных ПКМ для других сфер применения (космическая отрасль, судостроение и др.) с учетом возможных различий в методиках испытаний и специфических требований к материалам.

Заключения

В данной статье обобщены результаты экспериментальных исследований углепластиков, полученных на основе полимерных связующих различной химической природы, с максимальными рабочими температурами от 200 до 350 °C, после воздействия плесневых грибов. Показано, что сохранение механических свойств рассмотренных углепластиков составляет 79–100 % от исходных значений (в зависимости от вида испытаний), что является высоким показателем.

Показано, что степень развития плесневых грибов различна в зависимости от применяемого метода оценки. Следует также отметить, что на грибостойкость материала может оказывать влияние подготовка поверхности (очистка от загрязнений) исследуемого образца, нанесенные лакокрасочные или иные защитные покрытия.

Актуальным является продолжение исследований перспективных ПКМ, применяемых в различных отраслях промышленности.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ А.И. Гуляеву.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N., Startsev V.O. The influence of internal stresses on the aging of polymer composite materials: a review // *Mechanics of Composite Materials*. 2021. Vol. 57. No. 5. P. 565–576.
3. Сидорина А.И. Мультиаксиальные углеродные ткани в изделиях авиационной техники (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 11.04.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.
4. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2021. 528 с.
5. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
6. Евдокимов А.А., Раскутин А.Е., Мишкин С.И., Михалдыкин Е.С. Арочные мосты с применением углепластиковых арочных элементов // *Конструкции из композиционных материалов*. 2019. № 2. С. 22–29.
7. Вешкин Е.А. Опыт применения вакуум-инфузионных технологий в производстве конструкций из ПКМ // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2018. Т. 20. № 4 (3). С. 344–350.
8. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
9. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
10. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
11. Раскутин А.Е. Термостойкие углепластики для конструкций авиационной техники, эксплуатирующихся при температурах до 400 °С: дис. ... канд. техн. наук. М., 2007. 166 с.
12. Валуева М.И., Зеленина И.В., Ахмадиева К.Р., Жаринов М.А., Хасков М.А. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области высокотемпературных углепластиков: направления и перспективы // *Материалы IV Всерос. конф. «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»*. М.: ВИАМ, 2018. С. 71–76.
13. Способ получения расплавных полиимидных связующих полимеризационного типа: пат. 2666734 Рос. Федерация. № 2017135540; заявл. 05.10.17; опубл. 12.09.18.
14. Валева Е.О., Зеленина И.В., Мараховский П.С., Гуляев А.И., Бухаров С.В. Исследование влияния тепловлажностного воздействия на фталонитрильную матрицу // *Материаловедение*. 2015. № 9. С. 15–19.

15. Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Лонский С.Л. Влияние термовлажностного воздействия на структуру и свойства полиимидного углепластика // Вопросы материаловедения. 2022. № 2 (110). С. 90–101. DOI: 10.22349/1994-6716-2022-110-2-90-101.
16. Николаев Е.В., Славин А.В., Старцев В.О., Лаптев А.Б. Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы (к 120-летию Г.В. Акимова) // Труды ВИАМ. 2021. № 9 (103). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-117-130.
17. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате: дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
18. Валиев Е.О. Влияние тепловлажностного воздействия на свойства термостойких полимерных композиционных материалов на основе фталонитрильной матрицы: дис. ... канд. техн. наук. М.: МАИ, 2018. 130 с.
19. Каневская И.Г. Биологическое повреждение промышленных материалов. Л.: Наука, 1984. 232 с.
20. Бочарова Б.В., Герасименко А.А., Коровина И.А. Биостойкость материалов. Стойкость к воздействию грибов. М.: Наука, 1986. 210 с.
21. Злочевская И.В. Экологические группы грибов, повреждающих материалы, и их особенности // Биологические науки. 1987. № 8. С. 81–87.
22. Лагаускас А.Ю., Микульскене А.И., Шляужене Д.Ю. Каталог микромицетов – биодеструкторов полимерных материалов. М.: Наука, 1987. С. 258–259.
23. Alshehrei F. Biodegradation of synthetic and natural plastic by microorganisms // Journal of Applied & Environmental Microbiology. 2017. Vol. 5. No. 1. P. 8–19.
24. Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review // Biotechnology Advances. 2008. Vol. 26. P. 246–265.
25. Кривушина А.А., Бобырева Т.В., Яковенко Т.В., Николаев Е.В. Методы хранения микроорганизмов-деструкторов в коллекции ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 89–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-89-94.
26. Кривушина А.А., Горяшник Ю.С. Способы защиты материалов и изделий от микробиологического поражения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-80-86.
27. Кривушина А.А., Бобырева Т.В., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Изучение микроорганизмов-деструкторов функциональных полимерных материалов в условиях имитации тропического климата // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-76-83.
28. Кривушина А.А., Терехов И.В., Москвитина К.Н., Малышева С.Ф., Куимов В.А. Исследование эффективности новых фунгицидных соединений на основе модифицированного полисепта для защиты полимерных материалов от микробиологических повреждений // Труды ВИАМ. 2021. № 12 (106). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-107-116.
29. ОСТ 1 90264–77. Неметаллические авиационные материалы. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов. М.: Типография МАП, 1978. 14 с.
30. ГОСТ 9.048–89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1994. 23 с.
31. ГОСТ 9.049–91. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1992. 15 с.
32. Мухаметов Р.Р., Шимкин А.А., Долгова Е.В., Меркулова Ю.И. Полифункциональные циановые эфиры для изготовления композиционных материалов // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 12. С. 1836–1840.
33. Долгова Е.В., Мухаметов Р.Р. Полициануратное связующее для сферопластов // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 8. С. 1188–1192.
34. Перов Н.С., Старцев В.О., Чуцкова Е.Ю., Гуляев А.И., Абрамов Д.В. Свойства углепластика на основе полициануратного связующего после экспозиции в различных естественных и искусственных средах // Материаловедение. 2017. № 2. С. 3–9.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N., Startsev V.O. The influence of internal stresses on the aging of polymer composite materials: a review. *Mechanics of Composite Materials*, 2021, vol. 57, no. 5, pp. 565–576.
3. Sidorina A.I. Multiaxial carbon fabrics in the products of aviation technology (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 11, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.
4. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermoreactive binders for polymer composite materials: textbook. Ed. E.N. Kablov. M.: NIC "Kurchatov Institute" – VIAM, 2021, 528 p.
5. Gunyaeva A.G., Sidorina A.I., Kurnosov A.O., Klimenko O.N. Polymeric composite materials of new generation on the basis of binder VSE-1212 and the filling agents alternative to ones of Porcher Ind. and Toho Tenax. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3 (52), pp. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
6. Evdokimov A.A., Raskutin A.E., Mishkin S.I., Mikhaldykin E.S. Arkal bridges with the use of carbon fiber arched elements. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*, 2019, no. 2, pp. 22–29.
7. Veshkin E.A. The experience of using vacuum-infusion technologies in the production of structures from the PKM. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, 2018, vol. 20, no. 4 (3), pp. 344–350.
8. Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. et al. Polymer composite materials: structure, properties, technology: textbook. Ed. A.A. Berlin. St. Petersburg: Professiya, 2008, 560 p.
9. Mikhailin Yu.A. Heat-resistant polymers and polymeric materials. St. Petersburg: Professiya, 2006, 624 p.
10. Mikhailin Yu.A. Heat, heat and fire resistance of polymeric materials. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2011, 416 p.
11. Raskutin A.E. Heat-resistant carbon fiber for the structures of aviation equipment operated at *temperatures up to 400 °C*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2007, 166 p.
12. Valueva M.I., Zelenina I.V., Akhmadieva K.R., Zharinov M.A., Khaskov M.A. Development of the FSUE "VIAM" in the field of high-temperature carbon fiber: directions and prospects. *Materials of the IV All-Rus. Conf. "The role of fundamental research in the implementation of "Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period until 2030"*. Moscow: VIAM, 2018, pp. 71–76.
13. A way to obtain melting polyimide binders of a polymerization type: pat. 2666734 Rus. Federation, no. 2017135540; filed 05.10.17; publ. 12.09.18.
14. Valevin E.O., Zelenina I.V., Marakhovsky P.S., Gulyaev A.I., Bukharov S.V. Study of the influence of thermal effects on the flutalonitrile matrix. *Materialovedenie*, 2015, no. 9, pp. 15–19.
15. Valueva M.I., Zelenina I.V., Stararkina A.V., Lonsky S.L. The impact of thermal effect on the structure and properties of polyimide carbon fiber. *Voprosy materialovedeniya*, 2022, no. 2 (110), pp. 90–101. DOI: 10.22349/1994-6716-2022-110-2-90-101.
16. Nikolaev E.V., Slavin A.V., Startsev V.O., Laptev A.B. Modern approaches to assessing the impact of external factors on materials and complex technical systems (to the 120th anniversary of G.V. Akimov). *Trudy VIAM*, 2021, no. 9 (103), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 12, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-117-130.
17. Startsev V.O. The climatic resistance of polymer composite materials and protective coatings in a moderate-terribly climate: thesis, Dr. Sc. (Tech.). Moscow: VIAM, 2018, 308 p.
18. Valevin E.O. The effect of thermal effects on the properties of thermal-resistant polymer composite materials based on the flualonitrile matrix: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow: MAI, 2018, 130 p.
19. Kanevskaya I.G. Biological damage to industrial materials. Leningrad: Nauka, 1984, 232 p.
20. Bocharova B.V., Gerasimenko A.A., Korovina I.A. Bio resistance of materials. Resistance to mushrooms. Moscow: Nauka, 1986, 210 p.
21. Zlochevskaya I.V. Ecological groups of mushrooms that damage materials and their features. *Biologicheskiye nauki*, 1987, no. 8, pp. 81–87.

22. Lagauskas A.Yu., Mikulskene A.I., Shlyaugene D.Yu. The catalog of micromycetes – dietary supplements of polymeric materials. Moscow: Nauka, 1987, pp. 258–259.
23. Alshehrei F. Biodegradation of synthetic and natural plastic by microorganisms. Journal of Applied & Environmental Microbiology, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 8–19.
24. Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. Biotechnology Advances, 2008, vol. 26, pp. 246–265.
25. Krivushina A.A., Bobyрева T.V., Yakovenko T.V., Nikolaev E.V. Methods of microorganisms- destructors storage in FSUE «VIAM» collection (review). Aviacionnye materialy i tehnologii, 2019, no. 3 (56), pp. 89–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-89-94.
26. Krivushina A.A., Goryashnik Yu.S. Ways of protection of materials and products from microbiological damage (review). Aviacionnye materialy i tehnologii, 2017, no. 2 (47), pp. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-80-86.
27. Krivushina A.A., Bobyрева T.V., Goryashnik Yu.S., Bukharev G.M. Study of microorganisms the destructors of functional polymeric materials exposed under conditions of tropical climate simulation. Trudy VIAM, 2019, no. 7 (79), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 12, 2022). DOI: 10.18577/2307-60460-2019-0-7-76-83.
28. Krivushina A.A., Terekhov I.V., Moskvitina K.N., Malysheva S.F., Kuimov V.A. Efficiency of new fungicide compounds based on modified polysept for protection of polymer materials against biodeterioration. Trudy VIAM, 2021, no. 12 (106), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 12, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-107-116.
29. Industry Standard 1 90264–77. Non-metallic aviation materials. The method of laboratory tests on resistance to molds. Moscow: Printing house MAP, 1978, 14 p.
30. State Standard 9.048–89. A unified system of protection against corrosion and aging. Technical products. Methods of laboratory tests on resistance to mold mushrooms. Moscow: Publishing House of Standards, 1994, 23 p.
31. State Standard 9.049–91. A unified system of protection against corrosion and aging. The materials are polymer and their components. Methods of laboratory tests on resistance to mold mushrooms. Moscow: Publishing House of Standards, 1992, 15 p.
32. Mukhametov R.R., Shimkin A.A., Dolgova E.V., Merkulova Yu.I. Polyfunctional cyane ethers for the manufacture of composite materials. Zhurnal prikladnoy khimii, 2014, vol. 87, no. 12, pp. 1836–1840.
33. Dolgova E.V., Mukhametov R.R. Polysianurate binder for spheroplasts. Zhurnal prikladnoy khimii, 2014, vol. 87, no. 8, pp. 1188–1192.
34. Perov N.S., Startsev V.O., Chutskova E.Yu., Golyaev A.I., Abramov D.V. Properties of carbon fiber based on a polycynurate binder after the exposition in various natural and artificial environments. Materialovedenie, 2017, no. 2, pp. 3–9.

Информация об авторах

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

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

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

Горяшник Юлия Сергеевна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

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

Yulia S. Goryashnik, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 03.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 05.08.2022.

The article was submitted 03.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 05.08.2022.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-81-92

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В АВИАЦИОННЫХ КОНСТРУКЦИЯХ В 2025–2035 гг. (обзор)*А.В. Славин¹, К.И. Донецкий¹, А.В. Хрульков¹*

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

Аннотация. Несмотря на проблемы, вызванные в настоящее время пандемией, авариями и введенными санкциями, планируется повышение объема производства конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) в авиастроении. Широкое применение ПКМ в конструкциях летательных аппаратов в 2025–2035 гг. будет сопровождаться усиленным внедрением автоматизированных процессов, математического моделирования на этапах проектирования, изготовления и жизненного цикла таких конструкций, использованием при их производстве комбинаций термопластичных и термореактивных матриц и металлических элементов, а также переходом на безавтоклавные технологии.

Ключевые слова: инфузия, смола, полимерный композиционный материал, автоклавное формование, безавтоклавная технология, автоматизация

Для цитирования: Славин А.В., Донецкий К.И., Хрульков А.В. Перспективы применения полимерных композиционных материалов в авиационных конструкциях в 2025–2035 гг. (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-81-92.

Scientific article

PROSPECTS FOR THE USE OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS IN AIRCRAFT STRUCTURES IN 2025–2035 (review)*A.V. Slavin¹, K.I. Donetskiy¹, A.V. Khrulkov¹*

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

Abstract. Despite the problems currently caused by the pandemic, accidents and sanctions, it is planned to increase the production of structures made of polymer composite materials (PCM) in the aircraft industry. Widespread use of PCM in aircraft structures in 2025–2035. will be accompanied by increased introduction of automated processes, mathematical modeling at the stages of design, manufacture and life cycle of such structures, the use of combinations of thermoplastic and thermosetting matrices and metal elements in their production, as well as the transition to autoclave-free technologies.

Keywords: infusion, resin, polymer composite material, autoclave molding, non-autoclave technology, automation

For citation: Slavin A.V., Donetskiy K.I., Khrulkov A.V. Prospects for the use of polymer composite materials in aircraft structures in 2025–2035 (review). Trudy VIAM, 2022, no. 11 (117), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-81-92.

Введение

Без новых материалов и технологий невозможно создать как современные, так и перспективные летательные аппараты. Следует отметить, что 95 % всех материалов,

которые использовали при создании и функционировании советской авиационной, ракетной и космической техники, – это материалы, разработанные в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ).

Производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) осуществляется для многих рынков – аэрокосмического, автомобильного, морского, потребительского, ветровой энергии и т. д. Применение ПКМ определяется требованиями к характеристикам деталей, максимально допустимыми значениями затрат, нормативными требованиями и специфическими запросами клиентов [1–3]. Например, в коммерческом авиакосмическом производстве материалы, технологические и стоимостные параметры существенно отличаются от параметров применяемых композитов, технологических процессов и стоимости в судостроении. Для того чтобы материалы удовлетворяли этим требованиям, в ВИАМ разработан план стратегического развития до 2030 г., который предусматривает разработку материалов, необходимых для реализации проектов в различных направлениях авиа- и машиностроения [4]. Проведенные научно-исследовательские работы [5–16] позволяют открыть новые перспективы создания авиационных конструкций в 2025–2035 гг., а также использования разработанных материалов и технологий в различных отраслях.

Полимерные композиционные материалы удовлетворяют самым разнообразным требованиям. Различные доступные виды волокна, смолы, оснастки, обработки и отделки позволяют изготовить практически любую деталь для самого разного применения. Кроме того, высокие характеристики прочности и жесткости, долговечность и значительно меньшая масса ПКМ по сравнению с металлами свидетельствуют о более широком использовании этих материалов в настоящее время. При этом происходит и совершенствование существующих технологий, а также проводятся исследования с целью определения тех оптимальных технологических параметров, которые обеспечивают требуемое качество материалов для деталей и их производительность по объемам, необходимым современному рынку.

Таким образом, несмотря на все проблемы, которые вызваны пандемией, авариями и введенными санкциями, планируется повышение объема производства конструкций из ПКМ в авиастроении. Так, в 2021 г. данный объем оценивался в 1689,42 млн долл. США, а к 2027 г., по прогнозам, он достигнет 3098,03 млн долл. США [17].

Влияние пандемии и катастроф на производство самолетов

В настоящее время из-за пандемии, вызванной распространением коронавируса, количество рейсов авиаперевозок сократилось на 44 % [18]. COVID-19 изменил структуру расходов на производство лайнеров в авиаотрасли, что отрицательно сказалось на их спросе и, следовательно, на количестве потребляемых ПКМ. Кроме того, в 2019 г. было снижено количество выпускаемых самолетов из-за прекращения полетов Boeing 737 MAX, вызванного крушением двух лайнеров в конце 2018 г. и в начале 2019 г. Причиной крушения, в результате которого погибло более 300 человек, являлось несовершенство автоматизированной системы управления полетом, разработанной компанией Boeing специально для самолета 737 MAX.

Прекращение полетов лайнера Boeing 737 MAX оказало значительное влияние на всю цепочку поставок в аэрокосмической отрасли, что имело некоторые последствия и для производства ПКМ.

Произошла также задержка реализации проекта самолета NMA (New Midsize Airplane) компании Boeing, который представляет следующую серию самолетов, – по сравнению с уже функционирующими Boeing 787, 777X и Airbus A350. Ожидается, что

в нем будут представлены основные конструкции, изготовленные из ПКМ на основе углеродного волокна. Кроме того, планируется замена самолетов Boeing 737 и Airbus A320 на более современные: оба самолета будут включать агрегаты из углеродного волокна, что существенно повлияет на увеличение объемов производства ПКМ. Компании Boeing и Airbus ожидают, что темпы замены узкофюзеляжных самолетов составят 100 комплектов в месяц и что реализация данных программ начнется в 2028–2030 гг.

Тенденции применения полимерных композиционных материалов в 2025–2035 гг.

Планируемое количество авиалайнеров, необходимых для перевозки пассажиров, к 2034 г. составляет более 30 тыс. (рис. 1) [18].

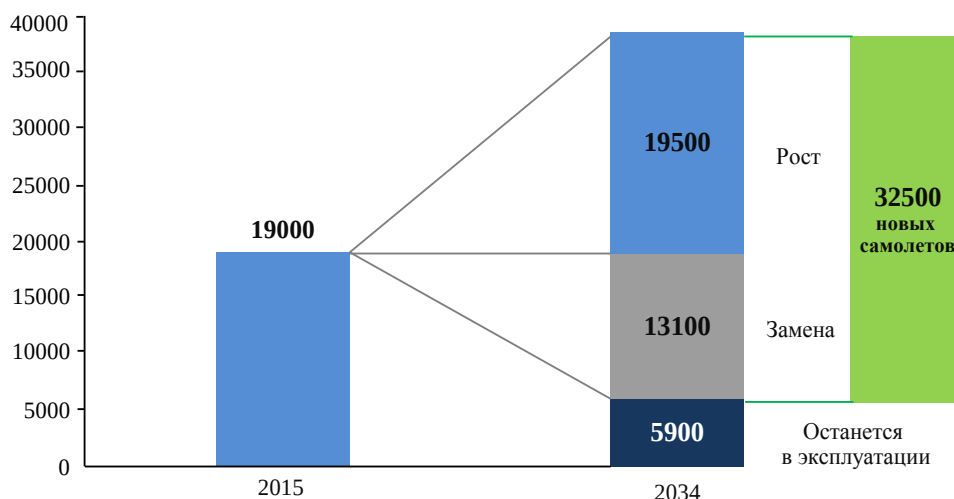


Рис. 1. Планируемая потребность в пассажирских самолетах до 2034 г. [18]

Основной вопрос заключается в том, какие ПКМ будут использовать в этих проектах и с помощью каких технологий. Для самолетов с двумя проходами (Boeing 787, 777X и Airbus A350) композиционные материалы уже применяют. Важен также тот факт, что сами авиаперевозчики предпочитают конструкции из композитов, по сравнению с традиционными алюминиевыми конструкциями, в связи с их долговечностью и простотой обслуживания. Данные преимущества позволяют широко использовать ПКМ в больших авиаконструкциях независимо от их размера или конфигурации. Таким образом, основной тенденцией применения ПКМ в самолетостроении является увеличение объемов производства лайнеров с агрегатами из композиционных материалов.

На рис. 2 представлены основные тенденции использования ПКМ.

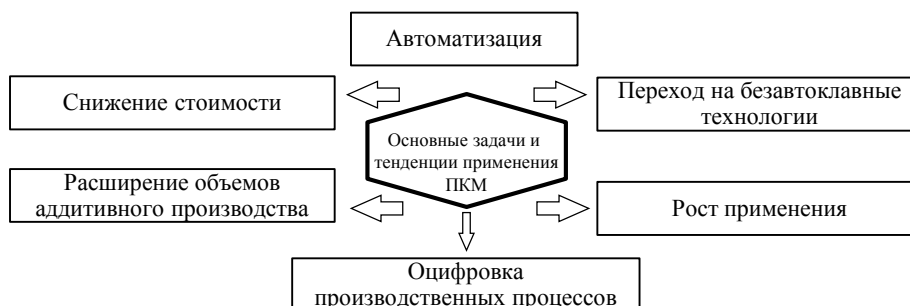


Рис. 2. Основные задачи и тенденции применения полимерных композиционных материалов

Разработка и внедрение перспективных автоматизированных технологий

С учетом того, что ПКМ на основе углеродного волокна будут использоваться в перспективных аэроструктурах, важной проблемой является возможность дальнейшей автоматизации технологических процессов. Комбинация применяемого материала и процесса (Materials and Processes – M&P) в настоящее время представляет собой отверждаемый в автоклаве препрег из углеродного волокна и эпоксидной смолы, укладываемый с помощью автоматической укладки ленты (Automated tape laying – ATL), автоматического размещения волокна (Automated fiber placement – AFP) или вручную. Таким образом, одной из важных тенденций является возможность исключить ручной труд благодаря более широкому использованию робототехники и применению автоматизированных линий. На рис. 3 представлена автоматизированная выкладка сухого углеволокна порталным роботом [19], а на рис. 4 – выкладка обшивки крыла самолета Airbus A350 [20].

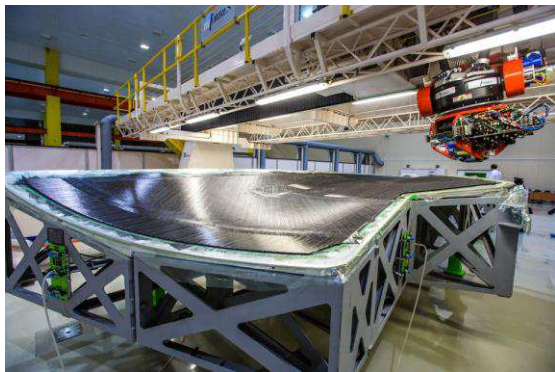


Рис. 3. Автоматизированная выкладка сухого углеродного волокна порталным роботом [19]



Рис. 4. Выкладка обшивки крыла самолета Airbus A350 [20]

Однако комбинации M&P, используемые для самолетов Boeing 787 и Airbus A350, были разработаны еще в начале 2000-х гг. Тем не менее тот факт, что данные комбинации являются квалифицированными, дает им преимущество перед новыми M&P, которые до сих пор разрабатываются и квалифицируются. Для самолета NMA в компании Boeing пока не планируется разрабатывать новые M&P, поэтому существующие технологии скорее всего будут превалировать. Кроме того, скорость создания самолета NMA, по-видимому, будет аналогична скорости сборки самолетов Boeing 787 (14 планеров в месяц) и Airbus A350 (10 планеров в месяц).

Фирма GKN Aerospace – одно из трех основных подразделений, включая GKN Automotive и GKN Powder Metallurgy, компании GKN (название которой происходит от инициалов трех ключевых фигур в ее истории – Джона Геста, Артура Кина и Джозефа Генри Неттлфолда – в области черной металлургии во время промышленной революции), обслуживающих ведущих мировых производителей самолетов и авиационных двигателей по трем направлениям деятельности: гражданские планеры, планеры оборонного назначения и системы двигателей. Данная компания считает, что ее технология изготовления крыла значительно повысит производительность процесса производства и что использование ПКМ может привести к экономии массы больших коммерческих самолетов до 20 % [18].

Фирма GKN Aerospace уже использовала свой опыт применения передовых композитных технологий не только в производстве задних кромок крыла, но и для ускорения разработки новых технологий автоматизации процессов изготовления его основных конструкций.

Компания также производит компоненты крыла из ПКМ для самолетов Airbus, включая фиксированную заднюю кромку для лайнера A380 и передние кромки крыла для лайнеров A380, A330 и A400M. Для самолета A350 XWB компания GKN Aerospace разработала и поставляет 27-метровый задний лонжерон крыла, а также внутренние и внешние закрылки (включая обшивку, лонжероны, нервюры и передние кромки).

Цель программы Wing of Tomorrow – разработать высокопроизводительный процесс производства конструкции крыла для коммерческого самолета, включающий усовершенствованную автоматизацию, использование меньшего количества деталей, лучшую их интеграцию, меньшую продолжительность цикла производства и более быстрое проведение неразрушающего контроля (Nondestructive Testing Inspection – NDI) и сборки деталей.

На рис. 5 представлена оснастка из углепластика для изготовления обшивки крыла. Благодаря интеллектуальной системе управления она осуществляет нагрев заготовок деталей требуемой мощности по зонам, что обеспечивает их качественное отверждение, несмотря на разнотолщинность обшивки.



Рис. 5. Оснастка из углепластика для изготовления обшивки крыла с индивидуальной системой нагрева заготовок деталей по зонам

Следует отметить, что в ВИАМ разработана серия материалов для автоматизированных процессов выкладки и намотки, которые успешно опробованы и используются в серийных производствах отрасли.

Разработка материалов и безавтоклавных технологий изготовления

Производство узкофюзеляжных самолетов компаниями Boeing и Airbus (737 и A320) в перспективе будет наиболее прибыльным в аэрокосмической отрасли. Изготовление деталей и конструкций из ПКМ для нового поколения этих самолетов (с ожидаемой скоростью производства лайнеров в количестве 100 шт. в месяц) невозможно при использовании существующей технологии автоклавного отверждения. Поэтому при разработке новых узкопроходных самолетов однозначно необходимо применять новые материалы и безавтоклавную технологию (out-of-autoclave – OOA), которые значительно сократят продолжительность цикла изготовления деталей.

Несколько разновидностей технологии OOA в ближайшее время будут широко использовать при разработке самолетов следующего поколения. Они включают применение методов инфузии и пропитки под давлением (Resin Transfer Moulding – RTM). Компании Boeing и Airbus разрабатывают эту технологию в рамках различных программ исследований, призванных довести их до уровня технологической готовности (Technology Readiness Level – TRL), который позволит обеспечить серийное производство не позднее 2025 г. [18, 20–23].

Компания Airbus со своей стороны реализует множество решений в рамках масштабных программ с участием нескольких организаций. Наиболее примечательной является программа Wing of Tomorrow, которую возглавляют следующие компании:

GKN Aerospace (Ширли, Солихалл, Великобритания), Национальный центр композитов (NCC, Бристоль, Великобритания), Northrop Grumman (Клирфилд, Юта, Великобритания), Spirit AeroSystems (Уичито, Великобритания), Spirit AeroSystems (Уичито, Великобритания и Канзас, США), Solvay Composite Materials (Джоржия, США). Данная программа предполагает использование RTM для изготовления обшивки крыла, лонжеронов, нервю и кессона крыла.

Процесс изготовления крыльев методом инфузии не нов. Его уже используют для двух коммерческих узкофюзеляжных самолетов – это Airbus A220 и MC-21. Самолет A220 разработан фирмой Bombardier как CSeries, а затем продан компании Airbus в 2018 г. Его крылья все еще производит фирма Bombardier на своем заводе в Белфасте (Северная Ирландия). Самолет MC-21 производится Объединенной авиастроительной корпорацией (Россия). Первые крылья были изготовлены компанией «АэроКомпозит» с применением импортных компонентов. Однако в настоящее время из-за санкций, которые наложены на Российскую Федерацию, используемое связующее больше не поставляется. В связи с этим российские ученые разработали отечественные аналоги материалов для производства крыльев методом инфузии и успешно изготовили их с использованием безавтоклавной технологии [17, 24, 25].

Изготовление для самолета MC-21 крыльев из углепластика безавтоклавным способом доказывает, что инфузия возможна для коммерческих самолетов, однако скорость производства деталей для таких лайнеров остается пока относительно низкой, поэтому необходима разработка новой технологии с высокопроизводительным уровнем изготовления. На рис. 6 представлено фото оснастки с обшивкой крыла для отверждения в термопечи.

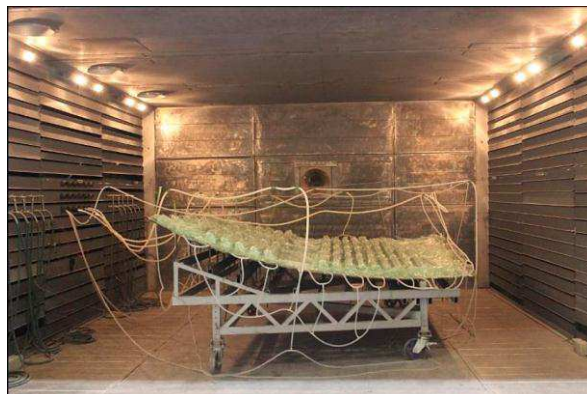


Рис. 6. Формование в термопечи обшивки крыла самолета MC-21 [19]

Для реализации процессов инфузии в ВИАМ разработана серия связующих, позволяющих применять безавтоклавные технологии, которые успешно опробованы и продолжают совершенствоваться с целью удовлетворения потребностей заказчиков.

Перспективы применения термопластов

Применение термопластичных композиционных материалов (ТКМ) в конструкциях фюзеляжа самолетов является перспективным. Это важно, потому что в течение многих лет оставался нерешенным вопрос, имеет ли смысл использовать ТКМ в фюзеляже узкофюзеляжных самолетов. Вопрос возникал в первую очередь потому, что толщина обшивки фюзеляжа на узкофюзеляжных самолетах меньше, чем на двухпроходных широкофюзеляжных. Эта более тонкая оболочка, при изготовлении которой используются современные ТКМ и технологии, делает конструкции

достаточно дорогими и тяжелыми. Поэтому в настоящее время основная задача состоит в том, чтобы разработать такую комбинацию композитов и технологий для фюзеляжа, которая обеспечит относительно тонкую и доступную по стоимости толщину обшивки.

В Европе данная задача решается в рамках проекта «Демонстрация многофункционального фюзеляжа нового поколения Clean Sky 2» (MFFD). Как следует из названия, программа направлена на усиление интеграции фюзеляжа и элементов кабины с минимальным использованием крепежных элементов. Применение термопластов позволит сделать это путем сварки. Одной из самых активных компаний, участвующих в разработке термопластичных аэроструктур, является компания GKN/Fokker (Хоогевен, Нидерланды), которая на выставке JEC World 2019 в Париже представила термопластичную панель фюзеляжа, изготовленную для самолета Gulfstream. Фюзеляж имеет взаимосвязанную сварную решетчатую структуру, которая демонстрирует многофункциональность, предусмотренную MFFD Clean Sky (рис. 7). Конструкция Fokker – это только один из нескольких шагов, которые предстоит сделать на пути к развитию этой технологии для потенциального использования в узкофюзеляжных коммерческих самолетах.

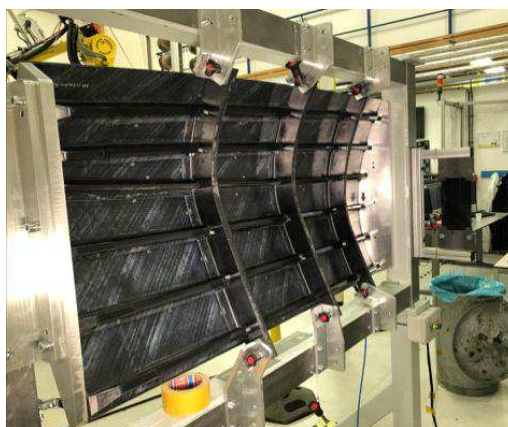


Рис. 7. Термопластичная панель фюзеляжа [24]

Помимо фюзеляжа, термопластичные материалы уже широко используются в самолетах. В частности, компания Boeing предпринимает согласованные решения по преобразованию более мелких конструктивных элементов (кронштейнов, зажимов, крепежных элементов) – происходит переход от использования термореактивных композитов к термопластичным. Специалисты по термопластам из компании ATC Manufacturing (Пост-Фоллс, Айдахо, США), которая специализируется на непрерывном прессовании, возглавляют эту конверсию.

Наблюдается значительная активность и в области производства сырьевых материалов для термопластов. Производитель смол – компания Victrex Plc (Кливлис, Великобритания) – разработала материал РАЕК АЕ 250, линию производства лент и ламинатов из углеродного волокна, предварительно пропитанных легкоплавкой полиарилэфиркетоневой смолой (РАЕК). Данная смола обеспечивает температуру плавления всего 305 °С – по сравнению с температурой 350 °С для полиэфирэфиркетона (РЕЕК), который является основой термопластичных аэрокомпозитов. Это важно, поскольку пониженная температура расплава ускоряет цикл нагрева/охлаждения и способствует сокращению продолжительности цикла. Это также позволяет наложить на ламинат РАЕК функциональные элементы РЕЕК (ребра, крепежные зажимы).

Цифровизация и применение искусственного интеллекта

В 2016 г. появился термин «Индустрия 4.0», обозначающий начало четвертой промышленной революции, которая характеризуется изменением не только производства, но всего уклада жизни человечества. Роботизация, появление «умных» заводов и искусственного интеллекта становятся частью нашей обычной жизни. Все это обеспечивает высокую производительность труда, повышенный уровень автоматизации проектирования, изготовления, отслеживание жизненного цикла и утилизацию после окончания эксплуатации [25]. На рис. 8 показана схема применения искусственного интеллекта при проектировании, изготовлении и эксплуатации конструкции из ПКМ и ее двойника.



Рис. 8. «Индустрия 4.0» и разработка конструкций из полимерных композиционных материалов [25]

При этом использование цифровых двойников сокращает затраты и время на исследования и разработку новых изделий.

Тенденции применения полимерных композиционных материалов в 2025–2035 гг.

При изготовлении композитных конструкций современных самолетов применяются такие автоматизированные технологии, как выкладка препрега, намотка, инфузия и пропитка под давлением. В перспективе намечается расширение объема использования аддитивных технологий, что позволит получать детали сложной формы, в том числе с внутренними каналами или пустотами. С помощью традиционных технологий изготовление таких деталей было невозможно. В настоящее время по аддитивным технологиям производят в основном конструкции из термопластичных материалов небольших габаритов. В перспективе – изготовление крупногабаритных деталей на основе различных связующих.

Другим очень важным вопросом является снижение стоимости конструкций и разработка технологий вторичного использования отслуживших свой срок деталей. Как показывает практика, снижение стоимости возможно при увеличении объемов и разработке новых, более экономичных способов производства. Несмотря на то что срок эксплуатации конструкций из ПКМ превышает 50 лет и требует, как правило, меньших эксплуатационных затрат, все же полимерные композиционные материалы применяются там, где снижение массы изделий позволяет перекрыть затраты на дорогостоящие компоненты и трудоемкость изготовления. Однако в настоящее время стоимость изделий из ПКМ остается высокой и превышает стоимость изделий, выполненных из таких традиционных материалов, как металлы. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разрабатываются перспективные материалы, в том числе

используемые при температурах до 400 °С, и новые технологии с применением безавтоклавных процессов и трехмерноармирующих преформ, что позволяет расширить области использования и в перспективе снизить затраты при изготовлении.

Следует отметить, что работы выполнялись с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Заключения

В перспективе планируется широкое внедрение ПКМ как в конструкциях летательных аппаратов, так и в других отраслях промышленности.

Изготовление конструкций из ПКМ будет сопровождаться усиленным внедрением автоматизированных процессов, что потребует создания отечественных линий, роботов и другого оборудования, а также организации подготовки специалистов, которые будут проектировать (в том числе оснастку), изготавливать и эксплуатировать данное оборудование.

Дальнейшее внедрение ПКМ будет сопровождаться переходом на использование безавтоклавных технологий, что позволит обеспечить массовое изготовление конструкций, в том числе крупногабаритных.

Одно из условий быстрого и уверенного использования ПКМ в конструкциях – это внедрение математического моделирования на этапах проектирования, изготовления и жизненного цикла изделий из композиционных материалов, а также использование искусственного интеллекта.

Ожидается расширение применения как термопластичных материалов, так и комбинаций термопластичных и термореактивных матриц, а также металлических элементов конструкций совместно с композитами.

Необходимым условием дальнейшего внедрения ПКМ в различные отрасли является снижение их стоимости, обеспечивающей экономическую эффективность применения композитов на всех этапах эксплуатации, последующей утилизации или вторичного использования.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
2. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
3. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
6. Решение Всероссийской научно-технической конференции «Функциональные и полимерные материалы для авиационного остекления» (г. Москва, 10 дек. 2021 г.) // Труды ВИАМ. 2022. № 1 (107). Ст. 13. URL: <https://viam-works.ru> (дата обращения: 10.06.2022).
7. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор). Часть 1. Автоматизированная выкладка лент (ATL) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 18.02.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-51-61.

8. Сидорина А.И. Мультиаксиальные углеродные ткани в изделиях авиационной техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 16.02.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.
9. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
10. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н., Усачева М.Н. Композиционные материалы для безавтоклавной технологии (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 3 (63). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-37-48.
11. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.02.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
12. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Постнова М.В., Баранников А.А. Опыт применения вакуум-инфузионных технологий в производстве конструкций из ПКМ // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2018. Т. 20. № 4–3. С. 344–350.
13. Сорокин А.Е., Иванов М.С., Сагомонова В.А. Термопластичные полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов различных производителей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.04.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.
14. Гончаров В.А., Раскутин А.Е. Компьютерное моделирование процесса инфузии при изготовлении композитного арочного элемента // Труды ВИАМ. 2015. № 7. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-11-11.
15. Гусев Ю.А., Борщев А.В., Хрульков А.В. Особенности препрегов для автоматизированной выкладки методами ATL и AFP // Труды ВИАМ. 2015. № 3. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-6-6.
16. Попов Ю.О., Колокольцева Т.В., Громова А.А., Гусев Ю.А. Влияние эксплуатационных факторов на основные физико-механические свойства изделий из стеклопластика ВПС-31 // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-82-90.
17. Aero-Engine Composites Market Research Report by Component, Application, Region – Global Forecast to 2027 – Cumulative Impact of COVID-19. 2022. 255 p. // ReportLinker. URL: <https://www.reportlinker.com/p06080221/Aeroengine-Composites-Market-Research-Report-by-Component-by-Application-by-Region-Global-Forecast-to-Cumulative-Impact-of-COVID-19.html> (дата обращения: 26.01.2022).
18. Composites 2020: A Multitude of Markets – CompositesWorld. URL: <https://www.compositesworld.com/articles/composites-2020-a-multitude-of-markets> (дата обращения: 26.01.2022).
19. MC-21 – лайнер с «черным» крылом // Авиация России. URL: <https://aviation21.ru/ms-21-lajner-s-chyornym-krylom/> (дата обращения: 16.02.2022).
20. Richardson M. MTorres made AFP sole supplier for A350 XWB wing skins // Aerospace Manufacturing. URL: <https://www.aero-mag.com/mtorres-made-afp-sole-supplier-for-a350-xwb-wing-skins> (дата обращения: 26.10.2022).
21. Hindersmann A. Confusion about infusion: An overview of infusion processes // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. Vol. 126. P. 55–83.
22. Williams C., Summerscales J., Grove S. Resin Infusion under Flexible Tooling (RIFT): a review // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 1996. Vol. 27 (7). P. 517–524.

23. Тренды и драйверы в композитах // Umatex Росатом. URL: <https://umatex.com/news/trendy-i-drayvery-v-kompozitakh/> (дата обращения: 26.05.2022).
24. Mason K. Thermoplastic-primary-aerostructures-take-another-step-forward. URL: <https://www.compositesworld.com/articles/thermoplastic-primary-aerostructures-take-another-step-forward> (дата обращения: 26.01.2022).
25. Что такое индустрия 4.0 и что нужно о ней знать // РБК. Тренды. URL: <https://trends.rbc.ru/trends/industry/5e740c5b9a79470c22dd13e7> (дата обращения: 26.05.2022).

References

1. Kablov E.N. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. Vestnik Rossiyskoy akademii nauk, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
2. Kablov E.N. Formation of domestic space materials science. Vestnik RFFI, 2017, no. 3, pp. 97–105.
3. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. Krylya Rodiny, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
4. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». Aviacionnye materialy i tehnologii, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Kolobkov A.S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). Trudy VIAM, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 17, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
6. The solution of the All-Russian Scientific and Technical Conference «Functional and Polymer materials for aviation glazing» (Moscow, Dec. 10, 2021). Trudy VIAM, 2022, no. 1 (107), paper no. 13. Available at: <https://viam-works.ru> (accessed: June 10, 2022).
7. Timoshkov P.N., Goncharov V.A., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. The development of automated laying: from the beginning to our days (review). Part 1. Automated Tape Laying (ATL). Aviation materials and technologies, 2021, no. 2 (63), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 18, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-51-61.
8. Sidorina A.I. Multiaxial carbon fabrics in the products of aviation technology (review). Aviation materials and technologies, 2021, no. 3 (64), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 16, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.
9. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). Aviacionnye materialy i tehnologii, 2019, no. 3 (56), no. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
10. Timoshkov P.N., Khrulkov A.V., Yazvenko L.N., Composite materials for non-autoclave technology (review). Trudy VIAM, 2018, no. 3 (63), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 17, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-37-48.
11. Tkachuk A.I., Donetsky K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. Aviation materials and technology, 2021, no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: February 16, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-23.
12. Veshkin E.A., Postnov V.I., Postnova M.V., Barannikov A.A. Experience of application vacuum infusion technologies in production of designs from PCM. Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk, 2018, vol. 20, no. 4–3, pp. 344–350.
13. Sorokin A.E., Ivanov M.S., Sagomonova V.A. Thermoplastic polymer composite materials based on polyetheretherketones of various manufacturers. Aviation materials and technologies, 2022, no. 1 (66), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 15, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-41-50.
14. Goncharov V.A., Raskutin A.E. Computer modeling of the infusion process in the manufacture of composite arched element. Trudy VIAM, 2015, no. 7, paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 20, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-11-11.

15. Gusev Yu.A., Borshhev A.V., Khrulkov A.V. Features of prepregs intended for automated laying by ATL and AFP technologies. Trudy VIAM, 2015, no. 3, paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-6-6.
16. Popov Yu.O., Kolokoltseva T.V., Gromova A.A., Gusev Yu.A. Influence of operational factors on the main physical and mechanical properties of a fiberglass product VPS-31. Trudy VIAM, 2021, no. 11 (105), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-82-90.
17. Aero-Engine Composites Market Research Report by Component, Application, Region – Global Forecast to 2027 – Cumulative Impact of COVID-19. Report Linker. Available at: <https://www.reportlinker.com/p06080221/Aeroengine-Composites-Market-Research-Report-by-Component-by-Application-by-Region-Global-Forecast-to-Cumulative-Impact-of-COVID-19.html> (accessed: October 26, 2022).
18. A Multitude of Markets. Composites World. Available at: <https://www.compositesworld.com/articles/a-multitude-of-markets> (accessed: January 26, 2022).
19. MS-21 is an airliner with a "black" wing. Aviation of Russia. Available at: <https://aviation21.ru/ms-21-lajner-s-chyornym-krylom/> (accessed: February 16, 2022).
20. Richardson M. MTorres made AFP sole supplier for A350 XWB wing skins. Available at: <https://www.aero-mag.com/mtorres-made-afp-sole-supplier-for-a350-xwb-wing-skins> (accessed: October 26, 2022).
21. Hindersmann A. Confusion about infusion: An overview of infusion processes. Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, vol. 126, pp. 55–83.
22. Williams C., Summerscales J., Grove S. Resin Infusion under Flexible Tooling (RIFT): a review. Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing, 1996, vol. 27 (7), pp. 517–524.
23. Trends and drivers in composites. Available at: <https://umatex.com/news/trendy-i-drayvery-v-kompozitakh> (accessed: May 26, 2022).
24. Mason K. Thermoplastic primary aerostructures take another step forward. CompositesWorld. Available at: <https://www.compositesworld.com/articles/thermoplastic-primary-aerostructures-take-another-step-forward> (accessed: January 26, 2022).
25. What is Industry 4.0 and what you need to know about it. Available at: <https://trends.rbc.ru/trends/industry/5e740c5b9a79470c22dd13e7> (accessed: May 26, 2022).

Информация об авторах

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

Донецкий Кирилл Игоревич, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Хрульков Александр Владимирович, ведущий инженер-технолог, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Kirill I. Donetskii, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 20.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 22.07.2022.
The article was submitted 20.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 22.07.2022.

Научная статья

УДК 629.7.023

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-93-102

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БЕСХРОМАТНОЙ БЫСТРОСОХНУЩЕЙ ГРУНТОВКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

В.А. Кузнецова¹, В.В. Емельянов¹, С.А. Марченко¹, Е.В. Куршев¹

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

Аннотация. В работе основное внимание уделено выбору состава ингибирующих пигментов и наполнителей, а также определению оптимального соотношения их в полимерном пленкообразующем. Для исследований использованы эпоксидные композиции, модифицированные жидким полисульфидным каучуком, содержащие ингибирующие пигменты и наполнители различной структуры. Для отверждения грунтовочных композиций использован кремнийорганический амин. Для ускорения процесса отверждения грунтовочных композиций использован третичный амин УП-606/2. В составе пигментной части исследованы ингибирующие пигменты, а также структурообразующие наполнители.

Ключевые слова: эпоксидно-тиоколовые композиции, отвердители, ускоритель отверждения, бесхроматная грунтовка, пигменты, наполнители, кислородопроницаемость, водопоглощение, микроструктурный анализ

Для цитирования: Кузнецова В.А., Емельянов В.В., Марченко С.А., Куршев Е.В. Влияние состава бесхроматной быстросохнущей грунтовки на структуру и свойства защитного покрытия // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-93-102.

Scientific article

INFLUENCE OF RECIPE OF CHROMATE-FREE QUICK-DRYING PRIMER ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF PROTECTIVE COATING

V.A. Kuznetsova¹, V.V. Yemelyanov¹, S.A. Marchenko¹, E.V. Kurshev¹

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

Abstract. In this work the main attention has been given to choice of recipe of inhibitive pigments and fillers, and also definition of their optimum ratio in the polymeric film-forming. For researches the epoxy compositions modified by liquid polysulphide rubber, containing inhibitive pigments and fillers of different structure have been used. For curing of primer compositions organic silicon ammine has been used. For acceleration of process of curing of primer compositions, it was used tertiary amine UP-606/2. As a part of pigmental composition the inhibitive pigments as well as structure-forming fillers, have been investigated.

Keywords: epoxy-thiokol compositions, hardeners, curing accelerator, chromate-free primer, pigments, fillers, oxygen permeability, water absorption, micro-structural analysis

For citation: Kuznetsova V.A., Yemelyanov V.V., Marchenko S.A., Kurshev E.V. Influence of recipe of chromate-free quick-drying primer on structure and properties of protective coating. Trudy VIAM, 2022, no. 11 (117), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-93-102.

Введение

В процессе эксплуатации летательный аппарат подвергается воздействию различных климатических факторов, влаги и перепаду температур, что способствует быстрому разрушению конструкций, связанному с коррозией. Поэтому антикоррозионной защите уделяется особое внимание. Основным способом антикоррозионной защиты является использование полимерных защитных покрытий, которые наносятся поверх неметаллических и гальванических антикоррозионных покрытий [1]. Увеличение сроков службы авиационной техники и повышение требований, обусловленных условиями эксплуатации нового поколения самолетов, а также необходимость повышения надежности летательных аппаратов – все это ставит перед разработчиками материалов задачи повышения качества лакокрасочных покрытий (ЛКП) [2, 3].

Повышение качества ЛКП возможно путем создания новых и модификации существующих систем таких покрытий. Немаловажная роль в разработке перспективных систем ЛКП отводится созданию антикоррозионных грунтовок. При этом значение антикоррозионного грунтовочного покрытия для обеспечения адгезии и повышения защиты конструкции от коррозии является решающим [4–6].

При разработке защитных грунтовок большое внимание уделяется использованию нетоксичных ингибирующих пигментов вместо токсичных хроматов (соединений Cr^{+6}), которые ранее использовались при изготовлении антикоррозионных грунтовок [7–10].

Диановые эпоксидные олигомеры относятся к наиболее широко распространенным среди синтетических полимеров, которые на протяжении многих лет используются для изготовления лакокрасочных материалов, в частности антикоррозионных грунтовок. Это связано с уникальностью свойств эпоксидных пленкообразователей, обусловленных наличием в структуре их молекул эпоксидных, гидроксильных и простых эфирных групп.

Эпоксидным покрытиям свойственна достаточно высокая адгезия к различным материалам, твердость, химическая стойкость к агрессивным средам, а также прочность [11–13].

Однако ЛКП, полученные на основе эпоксидных олигомеров, имеют и некоторые недостатки, которые обусловлены недостаточно высокой эластичностью, а также жесткостью и хрупкостью отвержденных покрытий. Это приводит к увеличению внутренних напряжений в полимерной пленке в процессе эксплуатации и, как следствие, к снижению их адгезионной прочности, ухудшению защитных свойств и сокращению ресурса работы системы ЛКП [14, 15].

Диановые эпоксидные олигомеры хорошо сочетаются с различными модификаторами, улучшающими свойства получаемых покрытий. Среди множества перспективных модификаторов важное место занимают низкомолекулярные эластомеры, обладающие гораздо большей подвижностью молекулярных цепей, в частности жидкие каучуки. Введение каучуков в эпоксидные олигомеры способствует снижению внутренних напряжений, повышению долговечности, ударопрочности и эластичности, а также устойчивости покрытия к динамическим нагрузкам [16, 17].

Данная работа посвящена исследованию влияния состава бесхроматной быстро-сохнувшей грунтовки на структуру и свойства защитного покрытия, которое предназначено для окраски металлических конструкций.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие

защитные и теплозащитные покрытия» комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [18].

Материалы и методы

Для изучения влияния компонентов, входящих в рецептуру бесхроматной быстросохнущей грунтовки, на антикоррозионные свойства грунтовочного покрытия изготовлены экспериментальные композиции на основе модифицированного эпоксидного пленкообразующего, содержащие ингибирующие пигменты и структурообразующие наполнители. В процессе проведения исследований основное внимание уделено определению оптимального соотношения полимерного пленкообразующего и пигментной части (антикоррозионных пигментов и наполнителей) в составе грунтовки.

Для исследований в качестве полимерной основы выбрана эпоксидная диановая смола, модифицированная жидким тиоколом марки 1, отверждаемая кремнийорганическим амином.

Для ускорения процесса отверждения бесхроматных грунтовочных композиций выбран третичный амин УП-606/2. Использование ускорителя процесса отверждения третичного амина способствует сокращению продолжительности высыхания, а также технологического цикла окраски изделий.

В данной работе исследованы ингибирующие компоненты (фосфаты цинка и хрома) и различные структурообразующие наполнители, такие как диоксид титана, оксид цинка, слюда молотая, микротальк и др.

Исследование влияния содержания ускорителя УП-606/2 на процесс отверждения эпоксидно-тиоколовых полимерных композиций проводили с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии в соответствии с ГОСТ Р 56755–2015 при динамическом нагреве со скоростью 10 °С/мин в интервале температур от 25 до 300 °С в воздушной среде.

Для определения оптимального количества ускорителя УП-606/2 определена степень отверждения эпоксидно-тиоколовых ненаполненных (лаковых) композиций, содержащих ускоритель отверждения УП-606/2 в количестве от 2 до 4 % (по массе), в сравнении с неотвержденной композицией. Степень отверждения лаковых пленок, содержащих ускоритель, определяли через 5 сут и сравнивали с пленкой покрытия, не содержащей ускоритель, отвержденной при температуре 100 °С в течение 2 ч.

Кислородопроницаемость пленок покрытий определяли в соответствии с ГОСТ 53656.2–2009 (метод равного давления). Микроструктурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 2000$ до $\times 20000$.

Результаты и обсуждение

Степень отверждения покрытий является одной из важнейших характеристик, влияющей на адгезию, твердость, водостойкость, физико-механические свойства, а также защитные свойства ЛКП. На рис. 1 представлены результаты измерений степени отверждения эпоксидно-тиоколовых композиций.

Видно, что наиболее высокое значение степени отверждения 100 % достигается при использовании искусственной сушки. Применение ускорителя отверждения УП-606/2 положительно влияет на степень отверждения эпоксидно-тиоколовых лаковых композиций в условиях естественной сушки. Наиболее высокая степень отверждения 89 % достигается при введении 3 % (по массе) ускорителя УП-606/2.

На рис. 2 представлена зависимость кислородопроницаемости свободных эпоксидно-тиоколовых лаковых пленок от содержания ускорителя отверждения – третичного амина УП-606/2.

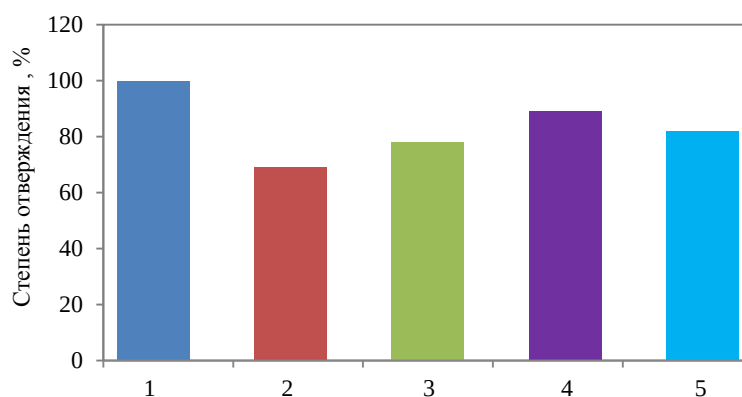


Рис. 1. Результаты определения степени отверждения свободных пленок ненаполненных лаковых композиций на основе эпоксидной диановой смолы Э-41, модифицированной жидким тиоколом марки 1 и отверждаемой кремнийорганическим амином АСОТ-2 при температуре 100 °С в течение 2 ч (1) и при 20 °С в течение 5 сут с ускорителем процесса (третичным амином УП-606/2) в количестве 0 (2), 2 (3), 3(4) и 4 % (по массе) (5)

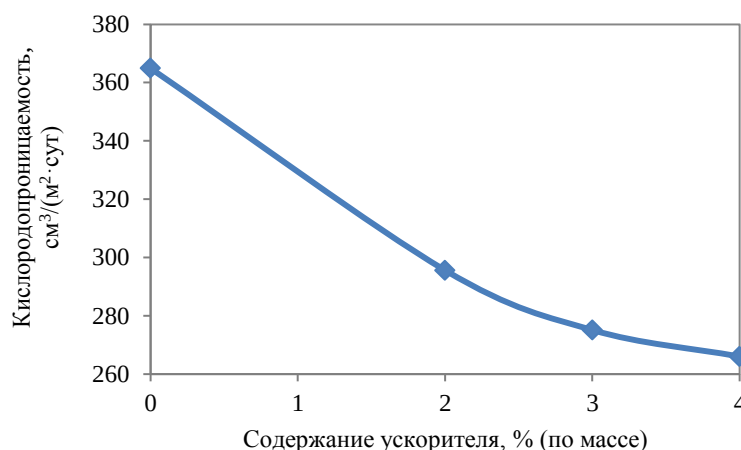


Рис. 2. Влияние содержания ускорителя УП-606/2 на кислородопроницаемость свободных эпоксидно-тиоколовых пленок, отвержденных в естественных условиях

Видно, что введение ускорителя отверждения УП-606/2 положительно влияет на кислородопроницаемость лаковых эпоксидно-тиоколовых пленок. При увеличении содержания ускорителя УП-606/2 в рецептуре кислородопроницаемость монотонно снижается, причем с увеличением его содержания >2 % (по массе) интенсивность снижения кислородопроницаемости уменьшается. Применение ускорителя УП-606/2 способствует повышению степени отверждения полимерной матрицы. Результатом более высокой степени структурообразования является снижение пористости полимерной пленки. На основании полученных результатов установлено, что введение в эпоксидно-тиоколовые композиции, отверждаемые кремнийорганическим амином АСОТ-2, ускорителя отверждения УП-606/2 в количестве 3 % (массе) обеспечивает высокую степень отверждения (89 %) и невысокую кислородопроницаемость пленки покрытия.

Эксплуатационные свойства антикоррозионных грунтовочных покрытий в значительной степени зависят от входящих в их состав ингибирующих пигментов, а также структурообразующих наполнителей [19].

Исследования по определению оптимального содержания пигментов и наполнителей проведены на изготовленных составах бесхроматных грунтовок с различным соотношением полимерного пленкообразующего и пигментной части, включая наполнители. Содержание пигментной части варьировали от 0,6 до 1,5 мас. ч.

На рис. 3 приведены средние значения зависимости кислородопроницаемости свободных пленок покрытий от содержания пигментов и наполнителей.

Ход кривой изменения кислородопроницаемости свидетельствует о том, что с увеличением степени наполнения полимерного пленкообразующего кислородопроницаемость свободных пленок монотонно снижается, что свидетельствует об их (наполнителей) существенном положительном влиянии на процессы структурообразования и, соответственно, на уменьшение пористости покрытий. Увеличение содержания пигментной части в полимерной матрице до 1,5 мас. ч. существенно не влияет на кислородопроницаемость пленок покрытий.

Известно, что защитные свойства антикоррозионных ЛКП зависят от их водопоглощения, поскольку процессы диффузии, протекающие при контакте покрытия с водой, способствуют проникновению влаги и, как следствие, снижению адгезии и развитию коррозии [20, 21].

На рис. 4 приведены средние значения водопоглощения покрытий после испытаний в воде в течение 30 сут.

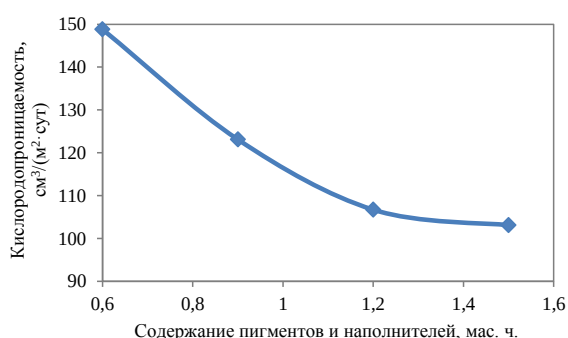


Рис. 3. Влияние содержания пигментов и наполнителей на кислородопроницаемость свободных пленок грунтовочных покрытий

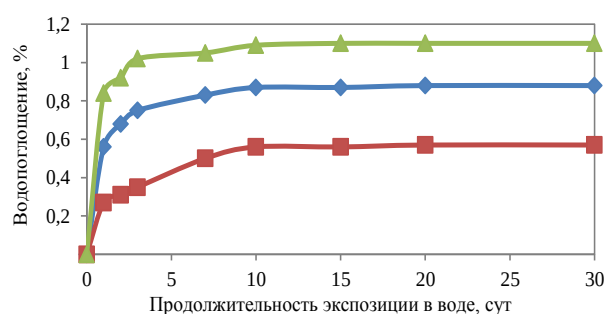


Рис. 4. Зависимость водопоглощения грунтовочных покрытий от содержания пигментов и наполнителей в эпоксидно-тиоколовом пленкообразующем при содержании пигментной части в грунтовке 0,9 (♦), 1,2 (■) и 1,5 мас. ч. (▲)

Кинетические кривые сорбции свидетельствуют о том, что при контакте с водой масса грунтовочного покрытия возрастает. Сорбционное равновесие для исследуемых покрытий достигается в течение первых 10 сут воздействия влаги независимо от содержания пигментной части, при этом абсолютные значения водопоглощения зависят от содержания пигментов и наполнителей в грунтовочном покрытии. Наименьшее значение водопоглощения получено на образцах, содержащих 1,2 мас. ч. пигментов и наполнителей. При этом абсолютное значение водопоглощения указанного образца составляет 0,58 %. Наиболее высокое значение водопоглощения, которое составляет 1,1 %, соответствует образцу грунтовки, содержащей 1,5 мас. ч. пигментов и наполнителей.

Из результатов исследований кинетики водопоглощения следует, что используемые антикоррозионные пигменты и наполнители уменьшают водопоглощение покрытий, так как принимают участие в процессе их структурообразования.

Проведенные исследования показали, что для данного полимерного пленкообразователя (на основе эпоксидно-тиоколовой полимерной матрицы) оптимальным содержанием пигментной части является 1,2 мас. ч. на 1 мас. ч. пленкообразующего. Используемые для бесхроматной грунтовки пигменты и наполнители, участвующие в процессе структурообразования, способствуют снижению водопоглощения.

Проведен микроструктурный анализ поверхности ЛКП оптимального состава бесхроматной грунтовки до и после испытаний покрытий в воде в течение 30 сут. Полученные результаты приведены на рис. 5 и 6.

Микроструктурные исследования образцов с грунтовочными покрытиями на алюминиевом сплаве показали, что покрытие полностью и равномерно покрывает поверхность алюминиевой подложки (рис. 1, *a, б*). Отслоений ЛКП от поверхности сплава не обнаружено (рис. 5). В структуре ЛКП содержатся микродисперсные частицы порошкообразных наполнителей (рис. 5, *в, г*).

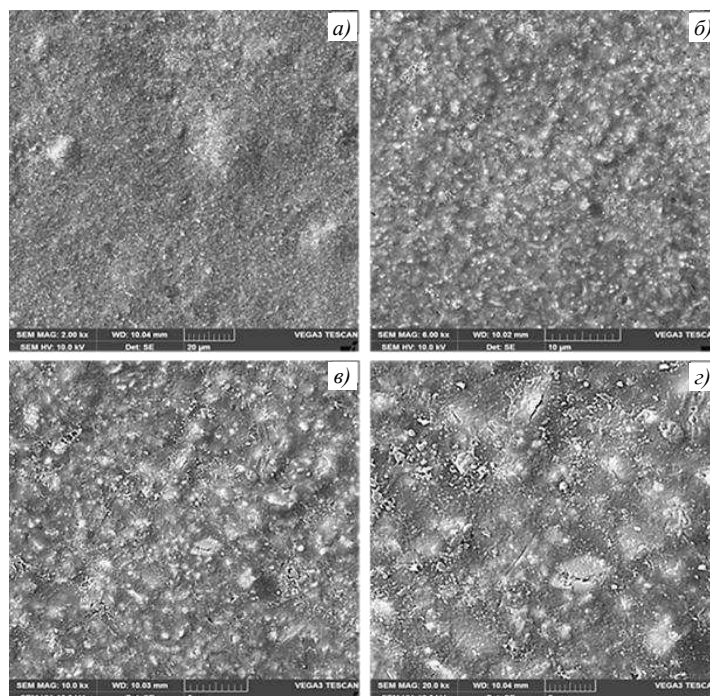


Рис. 5. Микроструктура (*a* – $\times 2000$; *б* – $\times 6000$; *в* – $\times 10000$; *г* – $\times 20000$) поверхности лакокрасочного покрытия в исходном состоянии

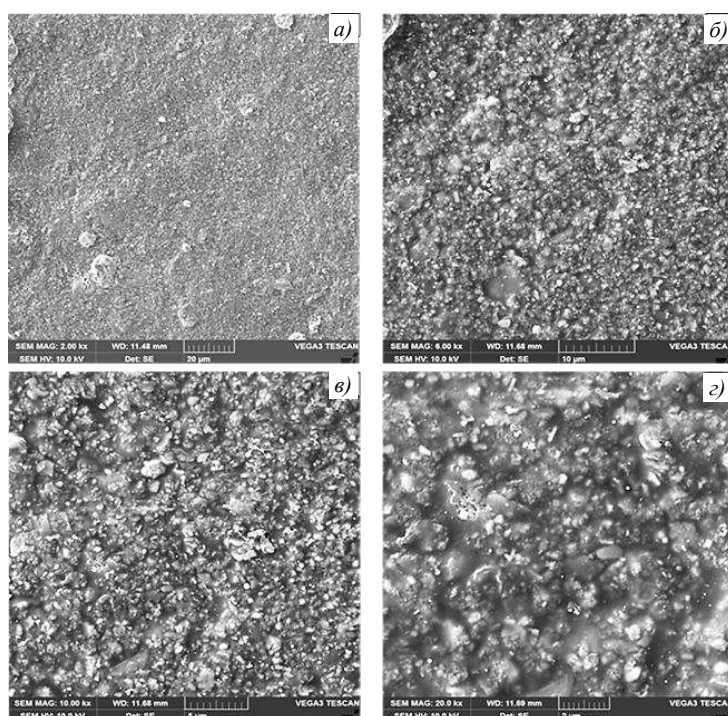


Рис. 6. Микроструктура (*a* – $\times 2000$; *б* – $\times 6000$; *в* – $\times 10000$; *г* – $\times 20000$) поверхности лакокрасочного покрытия после 30 сут экспозиции в воде

После экспозиции загрунтованных образцов в дистиллированной воде при температуре 20 °С в течение 30 сут изменений в структуре покрытия не выявлено. Отслоений ЛКП от поверхности алюминиевого сплава не обнаружено (рис. 6).

Результаты микроструктурного анализа ЛКП свидетельствуют о достаточно высокой водостойкости исследуемого грунтовочного покрытия.

Средние значения характеристик при определении адгезии и физико-механических свойств исследуемого покрытия представлены в таблице.

Свойства покрытия на основе бесхроматной защитной грунтовки

Свойства	Значения свойств
Адгезия к сплаву Д16-АТ Ан.Окс.нхр, балл:	
– в исходном состоянии	1
– после 10 сут увлажнения	1
Прочность при ударе, см (Дж)	50 (5,0)
Эластичность пленки при изгибе, мм	2
Прочность при растяжении, мм	5,6

Полученные результаты свидетельствуют о высокой адгезии бесхроматной защитной грунтовки к анодированному алюминиевому сплаву как в исходном состоянии, так и после 10 сут испытаний в дистиллированной воде (1 балл), а также о достаточно высоких физико-механических свойствах – прочности при ударе, эластичности пленки покрытия при изгибе и прочности при растяжении.

Заключения

При проведении работы исследовано влияние содержания ускорителя УП-606/2 на процесс отверждения эпоксидно-тиоколовых полимерных композиций, отвержденных кремнийорганическим амином, с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Применение ускорителя отверждения УП-606/2 оказывает влияние на степень отверждения эпоксидно-тиоколовых лаковых композиций в условиях естественной сушки. Наиболее высокая степень отверждения 89 % достигается при введении 3 % (по массе) ускорителя УП-606/2.

Исследована зависимость кислородопроницаемости свободных эпоксидно-тиоколовых лаковых пленок от содержания ускорителя отверждения УП-606/2. Установлено, что введение в эпоксидно-тиоколовые композиции, отверждаемые кремнийорганическим амином АСОТ-2, ускорителя отверждения УП-606/2 способствует снижению кислородопроницаемости пленок. При этом наименьшее значение кислородопроницаемости достигается при введении 3 % (по массе) ускорителя. Исследована зависимость кислородопроницаемости свободных пленок грунтовочных покрытий от содержания пигментов и наполнителей.

Показано, что с увеличением пигментной части кислородопроницаемость свободных пленок монотонно снижается, что свидетельствует о положительном влиянии их (пигментов) на процессы структурообразования и уменьшения пористости покрытий.

Изучено влияние содержания пигментов и наполнителей на кинетику водопоглощения до и после испытаний в воде в течение 30 сут, а также определено их оптимальное содержание.

Показано, что наименьшее значение водопоглощения 0,58 % получено на образцах с грунтовочным покрытием, содержащим 1,2 мас. ч. пигментов и наполнителей.

Проведен микроструктурный анализ поверхности покрытия на основе бесхроматной грунтовки, содержащей оптимальное количество пигментов и наполнителей,

методом оптической и сканирующей электронной микроскопии в исходном состоянии и после испытаний в дистиллированной воде в течение 30 сут.

Установлено, что после экспозиции загрунтованных образцов в дистиллированной воде при температуре 20 °С в течение 30 сут изменений в структуре покрытия не происходит. Отслоений ЛКП от поверхности алюминиевого сплава не обнаружено.

Результаты микроструктурных исследований грунтовочного покрытия подтверждают достаточно высокую водостойкость покрытия.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что присутствие в составе грунтовочного покрытия ускорителя УП-606/2, а также применение бесхроматных пигментов и наполнителей при определенном соотношении оказывает эффективное воздействие на процесс структурообразования, что способствует повышению эксплуатационных свойств лакокрасочного защитного покрытия.

Список источников

1. Житомирский Г.И. Конструкция самолетов. М.: Машиностроение, 1991. 400 с.
2. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72. № 1. С. 3–12.
3. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
4. Железняк В.Г., Сердцелюбова А.С., Меркулова Ю.И., Скивко П.В. Система лакокрасочных покрытий на основе полиуретановой эмали для защиты лобовых обогреваемых поверхностей изделий авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.10.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-120-128.
5. Семенова Л.В., Нефедов Н.И., Белова М.В., Лаптев А.Б. Системы лакокрасочных покрытий для вертолетной техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4 (49). С. 56–61. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61.
6. Пыриков А.В., Лойко Д.П., Кочергин Ю.С. Модификация эпоксидных смол жидкими полисульфидными и карбоксилатными бутадиеновыми каучуками // Клеи. Герметики. Технологии. 2010. № 1. С. 28–33.
7. Кузнецова В.А., Железняк В.Г., Куршев Е.В., Емельянов В.В. Исследование топливо- и водостойкости покрытий на основе наполненных эпоксидно-тиоколовых полимерных композиций // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.10.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-93-102.
8. Ашуйко В.А., Иванова Н.П., Салычиц О.И. Свойства антикоррозионных фосфатсодержащих пигментов для лакокрасочных покрытий металлов // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докладов X Междунар. конф. Гродно, 2013. С. 117–118.
9. Скороходова О.Н., Казакова Е.Е. Новые пигменты и наполнители для производства ЛКМ // Лакокрасочная промышленность. 2017. № 6. С. 20–23.
10. Эмирова И.В., Алексеев А.А. Новые антикоррозионные пигменты // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. С. 113–114.
11. Орехова С.Е., Ашуйко В.А., Курило И.И., Салычиц О.И. Синтез и свойства пигментов для лакокрасочных материалов с антикоррозионными свойствами // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докладов IX Междунар. конф. Гродно, 2011. С. 42–43.
12. Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н. Оценка плотности сшивки густосетчатого полимера с учетом жесткости фрагмента цепи между узлами сетки // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2019. Т. 61. № 4. С. 282–288.

13. Пыриков А.В., Лойко Д.П., Кочергин Ю.С. Модификация эпоксидных смол жидкими полисульфидными и карбоксилатными бутадиеновыми каучуками // Клеи. Герметики. Технологии. 2010. № 1. С. 28–33.
14. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Эпоксидные смолы и отвердители для производства лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2005. № 10. С. 16–25.
15. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: ООО «Пэйнт медиа», 2006. 200 с.
16. Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю. Современные тенденции модификации эпоксидных олигомеров // Фундаментальные исследования. 2008. № 4. С. 102–104.
17. Чалых А.Е., Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Бару Р.Л. Химические превращения и реокинетика в системе карбоксилсодержащий каучук–эпоксидный олигомер // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. № 1. С. 43–47.
18. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
19. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Шаповалов Г.Г. Тенденции развития в области антикоррозионных полимерных составов для защиты от коррозии крепежных соединений контактных пар комбинированных конструкций (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 1 (46). С. 25–31. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-25-31.
20. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
21. Чалых А.Е., Жаворонок Е.С., Кочнова З.А. Взаимодействие карбоксилсодержащего нитрильного каучука и эпоксидного олигомера // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2010. Т. 52. № 5. С. 880–887.

References

1. Zhitomirsky G.I. Aircraft design. Moscow: Mashinostroyeniye, 1991, 400 p.
2. Kablov E.N. Aviation materials science: results and prospects. Vestnik Rossiyskoy akademii nauk, 2002, vol. 72, no. 1, pp. 3–12.
3. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. Reports of XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, pp. 25–26.
4. Zheleznyak V.G., Serdcelyubova A.S., Merkulova Yu.I., Skivko P.V. Paint coating system based on polyurethane enamel for protecting heated frontal surfaces of aviation products. Aviation materials and technologies, 2022, no. 1 (66), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 24, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-120-128.
5. Semenova L.V., Nefedov N.I., Belova M.V., Laptev A.B. Systems of paint coatings for helicopter equipment. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2017, no. 4 (49), pp. 56–61. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61.
6. Pyrikov A.V., Loiko D.P., Kochergin Yu.S. Modification of epoxy resins with liquid polysulfide and carboxylate butadiene rubbers. Klei. Germetiki. Tekhnologii, 2010, no. 1, pp. 28–33.
7. Kuznetsova V.A., Zheleznyak V.G., Kurshev E.V., Yemelyanov V.V. Research of fuel- and water resistance of coatings based on the filled epoxy-thiokol polymeric compositions. Aviation materials and technologies, 2021, no. 2 (63), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 24, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-93-102.
8. Ashuyko V.A., Ivanova N.P., Salychits O.I. Properties of anticorrosive phosphate-containing pigments for paint and varnish coatings of metals. Energy and material-saving environmentally friendly technologies: abstracts of the X Intern. conf. Grodno, 2013, pp. 117–118.
9. Skorokhodova O.N., Kazakova E.E. New pigments and fillers for the production of coatings. Lakokrasochnaya promyshlennost, 2017, no. 6, pp. 20–23.

10. Emirova I.V., Alekseev A.A. New anticorrosion pigments. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2009, vol. 52, pp. 113–114.
11. Orekhova S.E., Ashuiko V.A., Kurilo I.I., Salychits O.I. Synthesis and properties of pigments for paints and varnishes with anticorrosive properties. Energy and material-saving environmentally friendly technologies: abstracts of the IX Intern. conf. Grodno, 2011, pp. 42–43.
12. Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N. Evaluation of the crosslink density of a densely reticulated polymer taking into account the rigidity of the chain fragment between the network nodes. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya. Series B*, 2019, vol. 61, no. 4, pp. 282–288.
13. Pyrikov A.V., Loiko D.P., Kochergin Yu.S. Modification of epoxy resins with liquid polysulfide and carboxylate butadiene rubbers. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2010, no. 1, pp. 28–33.
14. Eseev A.D., Bobylev V.A. Epoxy resins and hardeners for the production of paints and varnishes. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2005, no. 10, pp. 16–25.
15. Kochnova Z.A., Zhavoronok E.S., Chalykh A.E. Epoxy resins and hardeners: industrial products. Moscow: Paint Media, 2006, 200 p.
16. Chebotareva E.G., Ogrel L.Yu. Modern trends in the modification of epoxy oligomers. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2008, no. 4, pp. 102–104.
17. Chalykh A.E., Kochnova Z.A., Zhavoronok E.S. Baru R.L. Chemical transformations and rheokinetics in the system carboxyl-containing rubber–epoxy oligomer. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2007, vol. 50, no. 1, pp. 43–47.
18. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
19. Kuznetsova V.A., Semenova L.V., Shapovalov G.G. Development trends in the field of anticorrosive polymeric systems for corrosion protection of fixing connections of contact couples of combined structures (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 1 (46), pp. 25–31. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-25-31.
20. Kovrizhkina N.A., Kuznetsova V.A., Silaeva A.A., Marchenko S.A. Ways to improve the properties of paint coatings by adding different fillers (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
21. Chalykh A.E., Zhavoronok E.S., Kochnova Z.A. Interaction of carboxyl-containing nitrile rubber and epoxy oligomer. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya. Series B*, 2010, vol. 52, no. 5, pp. 880–887.

Информация об авторах

Кузнецова Вера Аркадьевна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Емельянов Виктор Владимирович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Марченко Сергей Андреевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Куршев Евгений Васильевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vera A. Kuznetsova, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Viktor V. Yemelyanov, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergey A. Marchenko, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny V. Kurshev, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 31.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 31.10.2022.

The article was submitted 31.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 31.10.2022.

Научная статья

УДК 621.357.6

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-103-118

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К НИКЕЛЮ И ЕГО СПЛАВАМ (обзор)

Я.В. Толмачев¹, Д.В. Кравченко¹, И.А. Козлов¹, М.В. Герасимов², А.А. Никифоров¹

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», Москва, Россия; dir@phych.ac.ru

Аннотация. Рассмотрены современные направления развития и особенности метода гальванопластики в отношении никеля и его сплавов. Представлен обзор гальванопластики с указанием особенностей метода и различных материалов. Приведены составы электролитов для гальванопластики никеля и физические свойства получаемых из них покрытий, а также особенности влияния различных добавок в электролитах на свойства изделий. Описаны типы оправок и материалы, проведено их сравнение, рассмотрены положительные и отрицательные стороны разных типов оправок. Значительное внимание уделено влиянию внутренних напряжений на свойства получаемых методом гальванопластики материалов.

Ключевые слова: гальванопластика, оправка, гальванические покрытия, никелирование, сульфаматный электролит, внутреннее напряжение

Для цитирования: Толмачев Я.В., Кравченко Д.В., Козлов И.А., Герасимов М.В., Никифоров А.А. Особенности развития и использования метода гальванопластики применительно к никелю и его сплавам (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-103-118.

Scientific article

PECULIARITIES OF THE DEVELOPMENT AND USE OF THE ELECTROFORMING METHOD FOR NICKEL AND ITS ALLOYS (review)

J.V. Tolmachev¹, D.V. Kravchenko¹, I.A. Kozlov¹, M.V. Gerasimov², A.A. Nikiforov¹

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

²Federal State Budgetary Institution of Science A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; dir@phych.ac.ru

Abstract. The paper examines modern directions of development and features of the electroforming method in relation to nickel and its alloys. An overview of the electroforming method is presented, indicating reference sources, features of the method used and various materials. The compositions of electrolytes for nickel electroforming and the physical properties of the coatings obtained from them are presented. The peculiarities of the influence of various additives in electrolytes on the quality and consumer properties of products were considered. Different types of mandrels and materials for their production are described. Their comparison is carried out; the positive and negative aspects of different

types of mandrels are considered. Considerable attention is paid to the consideration of the effect of internal stresses on the properties of materials obtained by electroforming.

Keywords: electroplating, mandrel, nickel plating, sulfamate electrolyte, internal stress

For citation: Tolmachev J.V., Kravchenko D.V., Kozlov I.A., Gerasimov M.V., Nikiforov A.A. Peculiarities of the development and use of the electroforming method for nickel and its alloys (review). Trudy VIAM, 2022, no. 11 (117), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-103-118.

Введение

Стратегия развития государства определяется тенденциями глобального развития, внешними вызовами и угрозами, текущим состоянием и динамикой развития собственной экономики и социальной сферы [1]. Материалы нового поколения составляют основу создания гражданской и специальной техники, конкурентоспособной на мировом рынке [2–4]. Они также требуются для освоения Арктики, к которой в настоящее время повышено внимание в силу сырьевых, транспортных, военных и геополитических причин [5–7].

Приведем в качестве примера лопасти вертолетов из полимерных композиционных материалов (ПКМ), подвергающиеся значительному эрозионному воздействию в результате взаимодействия с частицами пыли в воздухе во время вращения. Большой износ возникает на кончиках лопастей, где скорость движения сквозь воздух максимальная. В силу сложной геометрической формы лопастей большинство методов покрытия их износостойкими материалами не может быть применено.

Одним из перспективных способов нанесения металлического покрытия на ПКМ с сохранением изначальной геометрической формы детали является гальванопластика. Это универсальный метод, используемый в тех случаях, когда другие производственные подходы проблематичны, имеют высокую стоимость или технически не осуществимы. По ГОСТ 3.1109–82 гальванопластика – это «формообразование из жидкого материала при помощи осаждения металла из электролита под действием электрического тока».

При помощи гальванопластического метода можно воспроизвести детали с высокой точностью. Гальванопластика позволяет изготавливать сложнопрофильные предметы, которые трудно или невозможно изготовить иными методами, а также изделия из металлов и сплавов с особыми характеристиками.

Процесс гальванопластики широко применяется для непосредственного производства прецизионных деталей и компонентов из никеля и никелевых сплавов. К ним относятся волноводы и антенны, эрозионные экраны для лопаток вертолетных и авиационных двигателей, сильфоны и теплозащитные экраны для аэрокосмических и ракетных приложений, топливные вкладыши и коллекторы для винтовых и реактивных самолетов, а также камеры тяги с рекуперативным охлаждением для ракетных двигателей.

Гальванопластика никеля давно используется в качестве метода изготовления эрозионных экранов для таких компонентов, как лопасти вертолета, с помощью которого можно воспроизвести точный контур аэродинамического профиля и контролировать распределение электрического тока таким образом, чтобы самый толстый «налет» находился на передней кромке, где проблема эрозии наиболее серьезная. Данный факт свидетельствует, что выгодно наносить никель в состоянии сжимающего напряжения, поскольку это оказывает положительное влияние на сопротивление усталости за счет замедления распространения трещин.

В данной статье представлен общий обзор гальванопластики никеля и его сплавов с указанием справочных источников, типов используемых методов, материалов, к которым ее можно применять, и ряда приложений.

В автомобильной промышленности гальванические формы используют для изготовления конструктивных и декоративных компонентов, таких как кабины грузовиков, панели кузова и боковые молдинги. Крупная никелевая гальванокопия для производства компонентов кузова из армированного пластика для автомобильной промышленности показана на рис. 1, в. Внутреннее применение в основном относится к никелевым ротационным формам, которые используются для производства виниловых покрытий для приборных, дверных панелей и т. д. Одна из особенностей гальванопластики заключается в том, что текстура поверхности оправки идеально воспроизводится в обратном направлении на металле, что позволяет воспроизводить любую текстуру поверхности, например кожи. На рис. 1, г показана гальванокопия для компрессионного формования панелей древесно-волоконистых плит.

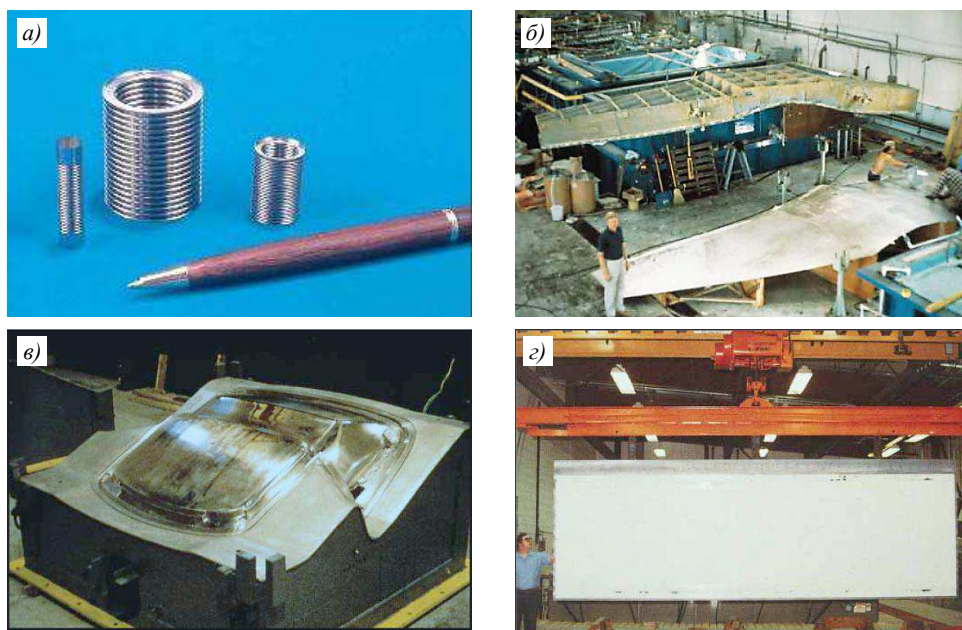


Рис. 1. Прецизионные никелевые сильфоны (а), никелевая гальванокопия обшивки крыла самолета HarrierJump-jet (б), никелевая гальванокопия для производства компонентов кузова автомобиля (в) и большая никелевая форма для компрессионного формования панелей древесно-волоконистых плит (г), изготовленные методом гальванопластики

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

Процессы электроформования никеля

Схематически процесс получения гальванокопии никеля показан на рис. 2. Электролиты для гальванического нанесения никеля, обычно используемые в гальванопластике, условно можно разделить на три группы: электролит Уоттса и растворы сульфата никеля как с добавками, так и без них. Для гальванопластики также используются растворы фторбората никеля, однако их популярность в настоящее время снижается. С коммерческой точки зрения наиболее важными являются те, которые основаны на сульфате никеля. Преимущества гальванопластики никеля из сульфаминовокислых электролитов заключаются в низком внутреннем напряжении в покрытиях и возможных высоких скоростях осаждения, особенно из концентрированного сульфаминовокислого электролита (Ni-Speed). Составы электролитов и режимы нанесения покрытий приведены в табл. 1 и 2.

1. Приготовление оправки

2. Электроосаждение

3. Разделение

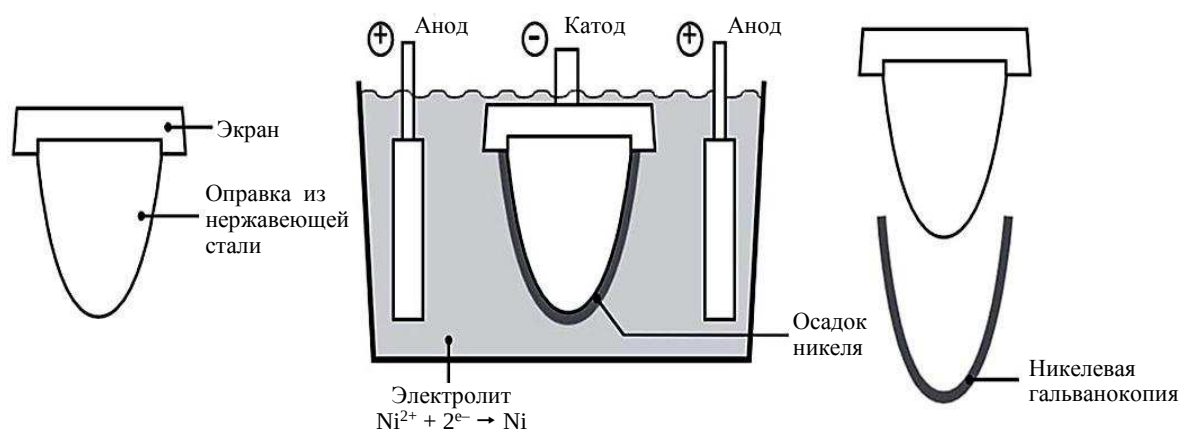


Рис. 2. Схема процесса получения никелевой гальваноконии

Таблица 1

Электролиты для гальванопластики никеля [8–13]

Параметры процесса	Электролиты		
	Уоттса	сульфаминовокислый	концентрированный сульфаминовокислый
Компоненты электролита, г/л			
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	225–300	–	–
$Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$	–	315–450	500–650
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	37–53	0–22	5–15
H_3BO_3	30–45	30–45	30–45
Условия процесса			
Температура, °C	44–66	32–60	60–70
Перемешивание	Воздушное или механическое		
Катодная плотность тока, А/дм ²	3–11	0,5–32	До 90
Аноды	Никель		
pH	3,0–4,2	3,5–4,5	3,5–4,5

Таблица 2

Механические свойства никелевых покрытий [8–13]

Свойства	Значения свойств для электролита		
	Уоттса	сульфаминовокислого	концентрированного сульфаминовокислого
Растяжение, %	15–25	10–25	10–25
Твердость по Виккерсу, МПа (нагрузка 100 г)	130–200	170–230	150–250
Внутреннее напряжение (на растяжение), МПа	125–185	0–55	0

Электролит Уоттса. Данный электролит содержит сульфат никеля, хлорид никеля и борную кислоту и позволяет получать матовые на вид покрытия никеля, находящиеся под напряжением растяжения. Это относительно недорогое решение, успешно используемое для гальванопластики.

Сульфат никеля является основным источником ионов никеля в электролите Уоттса. Хлорид никеля повышает проводимость электролита и благотворно влияет на равномерность распределения металла на катоде. Борная кислота действует как буфер для

регулирования pH на границе раздела «катод–электролит». Смачивающие добавки необходимы для предотвращения точечной коррозии из-за прилипания пузырьков воздуха и водорода к катоду.

С большой осторожностью внутренние напряжения в гальванопластике никеля можно контролировать с помощью органических добавок. Типичными средствами для снижения напряжений являются сахарин, паратолуолсульфонамид, метабензолдисульфонат и 1-3-6-нафталинтрисульфонат натрия. Все эти органические реагенты вносят серу в никелевые покрытия, что снижает температуру эксплуатации. Электролитические осадки никеля с небольшим содержанием серы охрупчиваются при воздействии температуры $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Точная температура охрупчивания зависит от содержания серы, времени выдержки при повышенной температуре и других факторов. Контроль внутреннего напряжения с помощью органических добавок требует оптимального уровня добавки, регулярного пополнения по мере ее расхода и частой (или непрерывной) обработки углем для контроля концентрации продуктов разложения, образующихся в результате восстановления добавки на катоде.

Сульфаминовокислый электролит никелирования. Состав сульфаминовокислового электролита представлен в табл. 1. По своей сути он аналогичен электролитам Уоттса, в которых сульфат никеля заменен сульфаматом никеля. Внутреннее напряжение осадков, получаемых из этих электролитов, меньше, чем из электролита Уоттса, на что указывают данные табл. 1. Нулевого уровня напряжения можно достичь благодаря поддержанию высокой чистоты электролита и удалению хлорида никеля. Для обеспечения эффективного растворения материалов никелевого анода в отсутствие хлоридов важно использовать материалы никелевого анода, активированные серой, такие как электролитический никель S-Rounds или гранулы S-никеля. Даже при чрезвычайной осторожности могут возникать затруднения в поддержании нулевого уровня напряжения без использования небольших количеств органических добавок, о которых говорилось ранее. Добавки функционируют как в сульфаминовокислых электролитах никелирования, так и в электролитах Уоттса. Стабильное растягивающее напряжение можно поддерживать получением из сульфаминовокислового электролита никелирования путем:

- включения в их состав хлорида никеля;
- увеличения площади анода по отношению к катоду в 1,5–2 раза;
- использования полностью активного никелевого анода для поддержания более низкого значения потенциала и избегания, таким образом, окисления сульфамат-аниона.

В этих условиях уровень напряжения при растяжении обычно составляет от 35 до 55 МПа для хорошо проработанного электролита.

Анодное окисление сульфамат-анионов. В сульфаминовокислых электролитах происходит анодное окисление аниона с образованием частиц, которые диффундируют к катоду и восстанавливаются. В некоторых случаях это приводит к включению в никелевые покрытия серы, снижающей внутреннее напряжение и придающей блеск. Это происходит на нерастворимых основных или вспомогательных анодах или на никелевых анодах, работающих при высоких потенциалах.

На нерастворимом платиновом аноде образуется средство снижения напряжения – азодисульфонат, реагирующий на катоде и вносящий серу в никелевые покрытия. Использование небольшого вспомогательного платинового анода для контроля напряжения путем пропускания через него 1–2 % от общего тока вместе с первичными анодами было оценено в лабораторных условиях и подтвердило, что сера совместно откладывается и влияет на пластичность и другие механические свойства никеля, а также на его склонность к охрупчиванию при нагревании. Долгосрочное влияние использования нерастворимого вспомогательного анода, таким образом, не было определено.

Установлено, что может образовываться более одного продукта окисления сульфаматов. Тот, который образуется, зависит от потенциала анода. На нерастворимом платиновом аноде электродный потенциал высокий (1,2 В по сравнению с каломельным электродом), тогда как в концентрированном сульфаминовокислом электролите никелирования (Ni-Speed) электродный потенциал на аноде в резервуаре для кондиционирования контролируется на более низком уровне (~0,2 В по сравнению с каломельным электролитом). Существование нескольких видов продуктов окисления в сульфаминовокислых электролитах подтверждено китайскими исследователями в 1988 г. Процесс Ni-Speed позволяет наносить покрытие с нулевым напряжением при высоких скоростях, избегая при этом совместного осаждения серы.

Концентрированный сульфамат никеля (Ni-Speed). Процесс производства концентрированного сульфамата никеля позволяет осаждать никель с высокой скоростью и при низких уровнях напряжения в осадке. Это особенно важно для гальванопластики, где требуется нулевое напряжение для получения идеально плоских гальванопластических форм и где можно быстро нарастить толстые покрытия. Поскольку условия от низкого до нулевого напряжения могут быть достигнуты без добавления органических добавок, включения серы не происходит и покрытия не охрупчиваются при нагревании >200 °С. Состав электролита приведен в табл. 1. Электролит содержит 600 г/л сульфамата никеля.

Скорость осаждения никелевого покрытия с минимальными внутренними напряжениями из концентрированного сульфаматного электролита зависит от катодной плотности тока и температуры электролита, что показано на рис. 3.

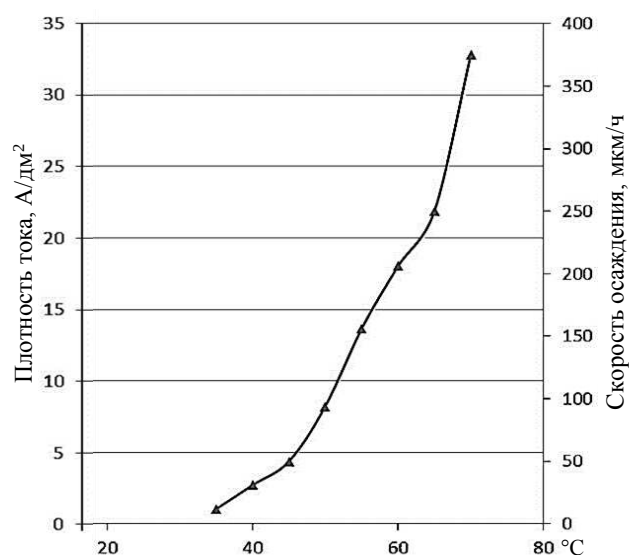


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения никелевого покрытия из концентрированного сульфаминовокислого электролита от катодной плотности тока и температуры электролита

Покрытие никель-кобальтовым сплавом. Никель-кобальтовые сплавы можно осаждать из концентрированных сульфаминовокислых электролитов никелирования при контролируемых внутренних напряжениях. Содержание кобальта в электролите поддерживается добавлением сульфамата кобальта или использованием электролитических кобальтовых анодов, подключенных к отдельному источнику питания рядом с никелевыми анодами. Соосаждение кобальта приводит к получению покрытий с микротвердостью, превосходящей данный показатель у чистого никелевого покрытия,

а также улучшает высокотемпературные свойства узлов и деталей, полученных методом гальванопластики. Содержание кобальта в осадке увеличивается с повышением количества кобальта в электролите и снижается с увеличением плотности тока. По мере возрастания содержания кобальта в электролите твердость осадка увеличивается до максимального значения. Пик приходится на содержание кобальта в осадке в количестве 35 %, что соответствует ~6 г/л кобальта в электролите. Внутреннее напряжение осадка увеличивается с повышением плотности тока, а также содержания кобальта в электролите. В качестве примера на рис. 4 приведены детали из сплава системы никель–кобальт, полученные методом гальванопластики.

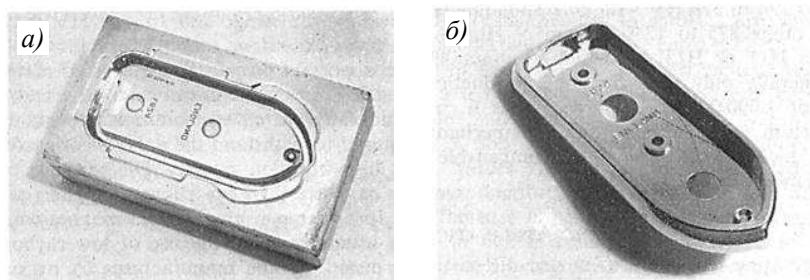


Рис. 4. Матрица для литья под давлением (а) из сплава системы никель–кобальт, полученная методом гальванопластики, и пуансон, изготовленный из цинковой отливки (б)

Никель-кобальтовые сплавы можно осаждать из сульфаминовокислого электролита и сернокислых электролитов, однако осаждение сплавов из концентрированного сульфаминовокислого электролита позволяет контролировать внутреннее напряжение без использования органических добавок [14, 15].

Выравнивающие добавки. Использование выравнивающих добавок, таких как 2-бутиновый диол, в соотношении 1:4 может улучшить распределение металла на оправке за счет подавления роста конкреций и предотвращения образования ослабленной поверхности при гальванопластике в углу. Как правило, выравнивающие добавки увеличивают внутреннее напряжение в направлении растяжения. В случае осаждения никеля или никель-кобальтовых сплавов из уже рассмотренных концентрированных сульфаминовокислых электролитов можно контролировать повышение внутреннего напряжения, возникающего в результате использования выравнивающей добавки, и достигать его приемлемого уровня. Предлагаемая начальная концентрация 1,4-бутиндиола для концентрированного сульфаминовокислого электролита нанесения покрытия «никель–кобальт» с содержанием кобальта 1,25 г/л (в пересчете на металл) следующая: нужно ввести ~20 мг/л 1,4-бутиндиола и проводить периодическую корректировку из расчета 0,5 мг на 1 А·ч пропущенного через электролит электричества. Продукты разложения, образованные органическими добавками, обычно увеличивают внутреннее напряжение.

Композиты с металлической матрицей и другие инновации. Процессы гальванопокрытия, которые приводят к включению частиц, равномерно распределенных по электроосажденной металлической матрице, исследовали в связи с гальванопластикой. Путем тщательного отбора окклюзируемых частиц получены гальванические формы никеля с уникальными механическими и физическими свойствами. Оксиды, нитриды, карбиды и бориды вводят в никелевые покрытия для получения высокотемпературных, устойчивых к окислению материалов. Совместное осаждение слюды с никелем приводит к образованию покрытий с низким коэффициентом трения. Включение волокон в металлические матрицы посредством электроосаждения также возможно, и в настоящее время этому вопросу уделяется повышенное внимание.

Возможность создания изделий с уникальными свойствами за счет включения металлических и неметаллических частиц и волокон электролитическим или неэлектролитическим способом существует и может еще больше расширить границы полезности гальванопластики [16–23].

Типы оправок и материалы

Оправки можно классифицировать как проводящие и непроводящие электричество, и каждая из них может быть многоразовой, полумногоразовой или одноразовой.

Токопроводящие оправки обычно изготавливают из металлов или сплавов, с которыми гальванопокрытие связывается достаточно хорошо, чтобы предотвратить преждевременное разделение, но позволяет легко удалить готовую гальваническую форму.

Недостатком непроводящих оправок является то, что их нужно сделать проводящими, чтобы начать процесс электроосаждения. Этого достигают путем нанесения тонкой металлической пленки, обычно серебра или никеля.

Выбор многоразовой или одноразовой оправки во многом зависит от геометрии и количества необходимых гальванических форм. Если не используются повторяющиеся формы или углы, применяют многоразовые жесткие оправки, которые можно отделять от гальванической формы и многократно использовать повторно. Данная процедура предпочтительна при больших объемах производства. Если речь идет о входящих углах и формах, необходимо использовать материалы оправки, которые можно удалить плавлением или химическим растворением, либо деформируемые материалы.

Многоразовые оправки. Аустенитная нержавеющая сталь является хорошим материалом для использования в качестве многоразовой токопроводящей оправки. К недостаткам относят сложность механической обработки с жестким допуском. Однако высокая стойкость к повреждениям при использовании и высокая электрическая проводимость нивелируют недостатки. К преимуществам также следует отнести пассивные пленки на поверхности сталей, предотвращающие адгезию между гальванопластической копией и оправкой.

Медь и латунь также используют в качестве многоразовых токопроводящих оправок. Они относительно легко поддаются механической обработке и подходят для применения, когда требуются сложные текстурированные поверхности. Отделить гальваническую форму от медной или латунной оправки легко с помощью разделительной пленки.

В качестве материала оправки можно использовать углеродистую (черную) сталь, она недорогая и легко обрабатывается. Обычно такую оправку необходимо никелировать, чтобы гарантировать разделение.

Инвар или ковар – это сплавы с низким температурным коэффициентом линейного расширения, но относительно дорогостоящие. Они используются в критических случаях, когда точность размеров является главной задачей. Гальванопластическую копию и оправку разделяют путем одновременного нагрева. Большее тепловое расширение гальванопластической копии позволяет отделить оправку.

Чистый никель, несмотря на то, что его трудно обрабатывать, можно использовать в качестве постоянной оправки.

Пластмассы используют для изготовления многоразовых оправок, но они требуют металлизации.

Стекло очень трудно обрабатывать (легко повреждается), оно относительно дорогостоящее и требует металлизации, но поддерживает жесткие допуски.

Дерево, кожу и ткани можно использовать в качестве материалов оправки в том случае, когда желательно воспроизвести текстуру и рисунок на их поверхности. Данные материалы пористые и требуют герметизации.

Одноразовые оправки. Алюминий используют в качестве материала для оправки. Он легко поддается механической обработке, ему можно придать высокую чистоту поверхности. Однако это относительно дорогостоящий материал и легко повреждается. При использовании в качестве одноразовой оправки алюминий можно растворять в растворе щелочи.

Цинк имеет аналогичные характеристики и используется в качестве одноразовых оправок. Оправку можно растворить в растворе соляной кислоты.

Воски также используют, потому что они хорошо поддаются отливке из готовой гальванопластической формы, однако имеют множество недостатков в силу своей хрупкости. Проводящий воск с графитовым наполнителем успешно применяют в качестве одноразовой оправки.

Важно, чтобы оправка сохраняла свои размеры в теплых гальванических ваннах. Воск и большинство пластиков расширяются под воздействием электролитов, работающих при повышенных температурах [24–28].

Технологические особенности

Успешная гальванопластика требует тщательного контроля чистоты электролита и рабочих параметров, таких как pH, плотность тока, температура процесса и перемешивание. В этом отношении контроль аналогичен контролю декоративного никелирования. Контроль является более сложным и, возможно, более важным в случае гальванопластики, поскольку обработка может занять часы или дни. Общие проблемы, возникающие при гальванопластике, включают контроль распределения металла, внутренних напряжений, шероховатости и образования узлов. Дополнительные добавки могут помочь решить некоторые из этих проблем, но их концентрации должны строго контролироваться.

Распределение металла. Изменение толщины металла, осажденного в различных точках поверхности оправки, связано с распределением тока. Углубленные области будут получать меньше тока; к областям, выступающим над поверхностью, будет поступать ток с более высокими значениями плотности. Плотность тока и скорость осаждения металла будут меньше в углубленных областях, в отличие от областей, выступающих над поверхностью. В результате во многих случаях распределение металла по поверхности изделия будет неравномерным, а покрытие будет относительно тонким в углублениях и толстым на выступах.

Некоторые электролиты менее чувствительны к изменениям плотности тока, чем другие. Способность электролита наносить равномерные покрытия, несмотря на изменения плотности тока на поверхности гальванопластической копии, называется его рассеивающей способностью. Рассеивающая способность электролита устанавливает взаимосвязь между распределением металла и электропроводностью, поляризацией, выходом по току и геометрической формой профиля поверхности формируемой детали. Результаты исследований рассеивающей способности электролитов никелирования позволяют предположить, что ее (способность) можно повысить благодаря снижению плотности тока, увеличению расстояния между анодом и катодом, а также за счет повышения pH, температуры и содержания металла в ванне. Полностью хлоридные электролиты никелирования (которые не используются для гальванопластики из-за высоких внутренних напряжений в осадках) имеют лучшую метательную способность, чем электролиты Уоттса. Сульфаминовокислые электролиты предпочтительнее электролитов Уоттса, но не так хороши, как полностью хлоридные электролиты.

Конкретный процесс никелирования обычно выбирают на основе указанных механических и физических свойств, а не мощности выброса. Распределение металла затем улучшается за счет применения экранов и/или вспомогательных анодов. Использование этих технологических добавок позволяет контролировать распределение металла и получать относительно однородные никелевые покрытия. Хотя эти методы оптимизируются путем проб и ошибок, моделирование операции гальванопластики в сочетании с определением профилей потенциала катода может облегчить проектирование и размещение экранов и вспомогательных анодов. Доступное компьютерное программное обеспечение также помогает улучшить распределение металла на катоде.

Внутреннее напряжение. Контроль внутренних напряжений чрезвычайно важен при гальванопластике. Внутреннее напряжение относится к силам, возникающим в покрытии в результате электрокристаллизации и/или совместного осаждения примесей, таких как водород, сера и другие элементы. Силы носят либо растягивающий, либо сжимающий характер; редко продукты электроосаждения свободны от некоторой степени внутреннего напряжения. Чрезмерное растягивающее или сжимающее напряжение может вызвать следующие проблемы:

- деформация гальваноконструкции при ее отделении от оправки;
- сложность отделения гальваноконструкции от оправки;
- скручивание, отслаивание или преждевременное отделение гальваноконструкции от оправки;
- коробление и образование пузырей на никелевом покрытии, которые обычно указывают на высокое сжимающее напряжение.

Внутреннее напряжение зависит от природы и состава электролита для никелирования (табл. 3). Полностью хлоридный электролит образует покрытия с самыми высокими внутренними напряжениями. Сульфаминовокислые электролиты никелирования без хлоридов дают покрытия с наименьшими внутренними напряжениями. Органические добавки можно использовать для контроля внутреннего напряжения электроосажденного никеля. Но поскольку эти добавки неизбежно вводят серу, то их следует применять с осторожностью и должным вниманием. Показано, что совместное осаждение с небольшим количеством марганца предотвращает охрупчивание серосодержащих никелевых покрытий и допускает нагрев больше этой температуры. Обсуждаемый ранее процесс производства концентрированного сульфамата никеля может осуществляться при высокой плотности тока для получения покрытий с очень низкими или нулевыми внутренними напряжениями. Эти методы показали свою эффективность при гальванопластике как никеля, так и никель-кобальтового сплава.

Таблица 3

Типичные значения внутреннего напряжения для электролитов никелирования [29]

Электролит	Внутреннее напряжение, МПа
Уоттса	110–210
Уоттса с перекисью водорода	275 и более
Чисто хлоридный	205–310
Фторборатный	100–175
Фторборатный с перекисью водорода	100–175
Сульфаматный без хлоридов	0–55
Сульфаматный с хлоридами	55–85
Чисто сульфатный	110–140

Внутреннее напряжение контролируется за счет выбора электролита и поддержания его чистоты, а также благодаря использованию органических добавок. Важен также контроль плотности тока и других рабочих переменных.

Шероховатость. Любые условия, приводящие к шероховатости декоративного покрытия, оказывают гораздо более серьезное влияние на операции гальванопластики. Образующиеся конкреции, самородки и дендриты становятся областями с более высокой плотностью тока. В результате они растут быстрее и обедняют близлежащие области.

Источником шероховатости также является переносимая по воздуху грязь. Хорошей практикой при процессе гальванопластики являются поддержание чистоты области нанесения покрытия с помощью вакуумной очистки и подача в помещение для нанесения покрытия отфильтрованного воздуха. Эти меры предосторожности особенно необходимы, когда в ванне для покрытия есть вытяжная система, которая пропускает воздух через ванну.

Электроформовочные прессы для изготовления компакт-дисков изготавливают в чистых помещениях с соблюдением строгих условий чистоты. Частицы анода также могут вызывать шероховатость и контролируются с помощью анодных мешков и диафрагм; более высокие скорости фильтрации и перемешивание катода могут быть полезными. Кристаллизация химикатов на анодных мешках, стенках резервуаров и надстройках, реализующаяся при низких температурах или из-за недостаточного перемешивания электролита, может вызвать проблемы с шероховатостью, когда эти частицы в него попадают. Кристаллизованные соли имеют тенденцию к медленному растворению и могут прилипать к катоду. Накопившиеся соли следует тщательно удалять или смывать, когда ванна не используется. Для приготовления электролита для нанесения покрытия и промывных операций следует использовать деионизированную воду во избежание образования частиц в результате осаждения компонентов жесткой воды.

Дендриты. Дендриты на краях и углах могут быть проблематичными и сводятся к минимуму за счет использования экранов или выбора электролита. Например, электролиты с высоким содержанием хлоридов в этом отношении лучше, чем электролит Уоттса. Некоторые рассмотренные ранее выравнивающие добавки подавляют тенденцию к образованию дендритов. Другой подход, применяемый во многих случаях, состоит в том, чтобы удлинить оправку за пределы фактически желаемых размеров, так что образование дендритов происходит на части гальванопластики, которую можно обработать. Если гальванопластика никеля прерывается для удаления дендритов и конкреций путем механической обработки, обработанная поверхность никеля должна быть активирована для обеспечения хорошей адгезии ранее осажденного никеля к никелю. Методы подготовки никелевых поверхностей к нанесению никеля стандартизированы (стандарт ASTM B 343).

Иные методы управления процессом. По мере возможности следует использовать перемешивание любого вида (по отдельности или в комбинации), чтобы контролировать питтинг на участках с высокой плотностью тока. Однако воздушное или механическое перемешивание электролита может вызвать шероховатость, если только электролит не поддерживается в чистоте с помощью высокой скорости фильтрации. Вращение катода, когда это применимо, является эффективным средством перемешивания электролита. Кроме того, вращение катода может обеспечить равномерность толщины покрытия от точки к точке по окружности. (Неравенства по оси вращения приходится преодолевать другими средствами.) При вращении должны быть предусмотрены щетки или другие коммутирующие устройства для проведения тока к катоду. Необходимо следить за тем, чтобы эти устройства были сконструированы таким образом, чтобы в электролит для нанесения покрытия не попали смазка или частицы металла, возникающие в результате износа поверхностей подшипников [30–39].

Заключения

Методом гальванопластики можно формировать детали большого размера (вплоть до обшивки крыла самолета), получать частицы порошков (диаметром до 0,01 мм), а также изготавливать штампы для голограмм или видеодисков [40].

Изделия со сложными и точными внутренними поверхностями, а также изделия, которые невозможно изготовить каким-либо другим способом, могут быть легко получены при использовании гальванопластики.

Гальванопластика имеет и определенные ограничения. Однако часто можно обойти препятствия или по крайней мере свести их к минимуму. Основными ограничениями гальванопластики являются:

- высокие затраты на разработку [41, 42];
- длительное время осаждения;
- материальные ограничения. Из-за проблем, связанных с хрупкостью, окислением или внутренними напряжениями обычно используют только Cu, Ni, Fe, Cr, Pb, Ag и Au, а также их сплавы и композиты. Алюминий и тугоплавкие металлы подвергаются гальванопластике, но с трудом, из-за органических электролитов и расплавленных солей [43–45];
- разделение гальванопластической копии и оправки;
- неоднородность толщины, которую можно свести к минимуму за счет улучшения конструкции оправки, использования специальной отсадки или с помощью дополнительных анодов, вставленных в утопленные области «долины», а также благодаря манипулированию составом электролита и условиями нанесения покрытия (pH, температура, плотность тока, перемешивание и т. д.);
- наличие внутренних напряжений в нанесенном материале, которые можно контролировать в некоторых случаях с помощью уменьшающих напряжение добавок, систем электрохимической обратной связи или импульсного покрытия.

Значительное количество зарубежных публикаций, посвященных изучению гальванопластического метода изготовления изделий, свидетельствует о высокой значимости работ, проводимых в этой области.

Гальванопластика – это уникальный процесс изготовления металлических изделий, который незаменим при производстве многих деталей, используемых в абсолютно разных отраслях промышленности. Данный метод также достаточно универсален, чтобы успешно применяться для производства компонентов больших размеров для аэрокосмической и автомобильной промышленности, однако в то же время способен идеально воспроизводить поверхности с характеристиками субмикронного масштаба.

Для большого количества применений в гальванопластике никель является предпочтительным материалом. Никелевые покрытия могут обладать широким спектром механических свойств, которые можно регулировать варьированием условий осаждения, применением добавок для электролитов и легированием. Безусловно, никель и его сплавы и в дальнейшем будут доминировать в этой отрасли, однако многие его перспективные применения остаются неизученными.

Список источников

1. Онищенко Г.Г., Каблов Е.Н., Иванов В.В. Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения // Инновации. 2020. Т. 6 (260). С. 3–16.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
3. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б. Термостойкость электролитических хромовых покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 60–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-60-67.

4. Закирова Л.И., Лаптев А.Б. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 1. Морфология и коррозионная стойкость // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 3 (60). С. 37–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-37-46.
5. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Арктическое материаловедение. Томск: Томск. гос. ун-т, 2018. Т. 3. 44 с.
6. Хмелева К.М., Козлов И.А., Никитин Я.Ю., Никифоров А.А. Современные тенденции защитных гальванических покрытий, работающих при повышенных температурах (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 12 (94). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-75-86.
7. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б., Фарафонов Д.П., Смирнова Т.Б. Особенности электролитического осаждения абразивно-износостойких покрытий на основе никеля // *Труды ВИАМ*. 2022. № 2 (108). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-99-110.
8. Di Bari G.A. *Electroforming: Electroplating Engineering Handbook* / ed. L.J. Durney. 4th ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1984. P. 474–490.
9. Huang C.H., Wu H.M., Hon Y.H. High-Strength Electroformed Nickel // *Plating and Surface Finishing*. 1990. Vol. 77. P. 56–59.
10. Safranek W.H. The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys. A Handbook // *Journal of The Electrochemical Society*. 1975. Vol. 122 (8). P. 270C. DOI: 10.1149/1.2134416.
11. Wearmouth W.R., Belt K.C. Electroforming with Heat-Resistant Sulfur-Hardened Nickel // *Plating and Surface Finishing*. 1979. Vol. 10. P. 53–57.
12. Dini J.W., Johnson H.R., Brooks J.A. Zinc in Sulfamate Nickel Deposits – Influence on Weldability of Electroforms // *Metal Finishing*. 1979. Vol. 77. No. 2. P. 99–101.
13. Brooks J.A., Dini J.W., Johnson H.R. Effects of Impurities on the Weldability of Electroformed Nickel. US Sandia Laboratories, 1978. P. 36.
14. Dini J.W., Johnson H.R. Some Property Data for Nickel-Cobalt Electrodeposits // *Journal of Materials Science*. 1976. Vol. 11. No. 9. P. 1779–1780.
15. Wearmouth W.R., Belt K.C. Mechanical Properties and Electroforming Applications of Nickel-Cobalt Electrodeposits // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1974. Vol. 52. No. 3. P. 114–118.
16. Snaith D.W., Groves P.D. Some Further Studies of the Mechanism of Cermet Electrodeposition // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1977. Vol. 55. No. 3. P. 136–140.
17. Sykes J.M., Allner D.J. Mechanisms for the Formation of Electrodeposited Composite Coatings // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1974. Vol. 52. P. 28.
18. Malone G.A. Electrodeposition of Dispersion Strengthened Alloys // *Symposium on Electrodeposited Metals for Selected Applications*, Battelle Memorial Laboratories. 1991. Vol. 78. P. 58–62.
19. Harris S.J., Boden P.J. Electroforming with Composite Materials // *Electroplating Metal Finishing*. 1973. Vol. 26. No. 5. P. 9–13.
20. Bazzard R., Boden P.J. Codeposition of Chromium Particles in a Nickel Matrix // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1972. Vol. 50. No. 2. P. 63–69.
21. Harris S.J., Baker A.A., Hall A.F., Bache R.J. Electroforming Filament Winding Process – Method of Producing Metal Matrix Composites // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1971. Vol. 49. No. 5. P. 205–213.
22. Cooper G. Forming Processes for Metal Matrix Composites // *Composites*. 1970. Vol. 1. No. 3. P. 153–159.
23. Wallace W.A., Greco V.P. Electroforming High-Strength Continuous Fiber-Reinforced Composites // *Plating*. 1970. Vol. 57. No. 4. P. 342–348.
24. Dean A.V. Further Developments in the Use of Cast and Sprayed Backings on Electroformed Molds and Dies // *Metallurgia*. 1978. Vol. 45. No. 5. P. 243–248.
25. Wearmouth W.R. Application of New Developments in Electroforming Technology in the Toolmaking Industry // *Interfinish 76 – Proceedings of the Ninth World Conference on Metal Finishing*. Amsterdam, 1976. P. 1–21.

26. Watson S.A. Recent Developments in Nickel Electroforming and Backing of Mold Cavities // *Het Ingenieursblad*. 1976. Vol. 45. No. 9. P. 279–287.
27. Dean A.V., Wearmouth W.R. New Backing Techniques for Electroformed Molds and Dies // *Electroplating & Metal Finishing*. 1975. Vol. 28. No. 12. P. 18–23.
28. Bertucio E.C. Electroforming with Collapsible Mandrels // *Metal Finishing*. 1966. Vol. 64. P. 61–66.
29. Marti J.L. The Effects of Some Variables upon Internal Stress of Nickel as Deposited from Sulfamate Electrolytes // *Plating*. 1966. Vol. 53. No. 1. P. 61–71.
30. Dini J.W., Johnson H.R., Saxton H.J. Influence of Sulfur Content on the Impact Strength of Electroformed Nickel // *Electrodeposition Surface Treatment*. 1974. Vol. 2. No. 3. P. 165–176.
31. Whitehurst M.L. Strength and Ductility of Electroformed Nickel // *Symposium on Electrodeposited Metals for Selected Applications*. Columbus, 1972. P. 53–64.
32. Notley J.M. Corner Weakness in Nickel Electroforms // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1972. Vol. 50. No. 1. P. 6–10.
33. MacInnis R.D., Gow K.V. Tensile Strength and Hardness of Electrodeposited Nickel-Iron Alloy Foil // *Plating*. 1971. Vol. 58. No. 2. P. 135–136.
34. Hammond R.A.F. Nickel Plating from Sulphamate Solutions. Part 3 – Structure and Properties of Deposits from Conventional Solutions // *Metal Finishing Journal*. 1970. Vol. 16. No. 188. P. 234–243.
35. Sample C.H., Knapp B.B. Physical and Mechanical Properties of Electroformed Nickel at Elevated and Subzero Temperatures // *Special Technical Publication*. 1962. No. 318. P. 32–43. DOI: 10.1520/STP46002S.
36. Zentner V., Brenner A., Jennings C.W. Physical Properties of Electrodeposited Metals. Part I – Nickel // *American Society for Testing and Materials*. 1952. Vol. 39. No. 8. P. 865–927.
37. McGeough J.A., Rasmussen H. Analysis of Electroforming with Direct Current // *Journal of Mechanical Engineering Science*. 1977. Vol. 19. No. 4. P. 163–166.
38. Dalby S., Nickelsen J., Alting L. Metal Distribution in Electroplating // *Electroplating Metal Finishing*. 1975. Vol. 28. No. 10. P. 18–23.
39. Watson S.A. The Throwing Power of Nickel and Other Plating Solutions // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1960. Vol. 37. P. 28.
40. Edwards R. Electroforming for Holographic Reproduction // *Plating and Surface Finishing*. 1988. Vol. 75. No. 3. P. 30–31.
41. Legierse P.E.J. Electroformed Molds for Optical Readout Disks // *Plating and Surface Finishing*. 1984. Vol. 71. No. 12. P. 20–25.
42. Legierse P.E.J. New Developments for Mastering and Electroforming Optical Disks // *Plating and Surface Finishing*. 1990. Vol. 77. No. 1. P. 48–50.
43. Schmidt F.J., Hess I.J. Properties of Electroformed Aluminum // *Plating*. 1966. Vol. 55. No. 2. P. 229–234.
44. Senderoff S. Electrodeposition of Refractory Metals // *Metallurgical Review*. 1966. Vol. 11. P. 97–112.
45. Silman H. Electrodeposition from Molten Salts // *Finishing Industry*. 1980. Vol. 4. No. 4. P. 8–90.

References

1. Onishchenko G.G., Kablov E.N., Ivanov V.V. Scientific and technological development of Russia in the context of achieving national goals: problems and solutions. *Innovatsii*, 2020, vol. 6 (260), pp. 3–16.
2. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
3. Salakhova R.K., Tikhobrazov A.B. Thermal resistance of electrolytic chromium coatings. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 60–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-60-67.
4. Zakirova L.I., Laptev A.B. Properties of protective electroplating coatings for replacement of cadmium on steel fixing parts (review). Part 1. Morphology and corrosion resistance. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 37–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-37-46.
5. Buznik V.M., Kablov E.N. Arctic materials science. Tomsk: Tomsk State University, 2018, vol. 3, 44 c.

6. Khmeleva K.M., Kozlov I.A., Nikitin Ya.Yu., Nikiforov A.A. Modern trends of protective galvanic coatings working at high temperatures (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 12 (94), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 03, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-75-86.
7. Salakhova R.K., Tikhoobrazov A.B., Farafonov D.P., Smirnova T.B. Features of electrolytic deposition of abrasive-wear-resistant nickel-based coatings. *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 03, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-99-110.
8. Di Bari G.A. *Electroforming: Electroplating Engineering Handbook*. Ed. L.J. Durney. 4th ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1984, pp. 474–490.
9. Huang C.H., Wu H.M., Hon Y.H. High-Strength Electroformed Nickel. *Plating and Surface Finishing*, 1990, vol. 77, pp. 56–59.
10. Safranek W.H. The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys. A Handbook. *Journal of The Electrochemical Society*, 1975, vol. 122 (8), p. 270C. DOI: 10.1149/1.2134416.
11. Wearmouth W.R., Belt K.C. Electroforming with Heat-Resistant Sulfur-Hardened Nickel. *Plating and Surface Finishing*, 1979, vol. 10, pp. 53–57.
12. Dini J.W., Johnson H.R., Brooks J.A. Zinc in Sulfamate Nickel Deposits – Influence on Weldability of Electroforms. *Metal Finishing*, 1979, vol. 77, no. 2, pp. 99–101.
13. Brooks J.A., Dini J.W., Johnson H.R. Effects of Impurities on the Weldability of Electroformed Nickel. *US Sandia Laboratories*, 1978, p. 36.
14. Dini J.W., Johnson H.R. Some Property Data for Nickel-Cobalt Electrodeposits. *Journal of Materials Science*, 1976, vol. 11, no. 9, pp. 1779–1780.
15. Wearmouth W.R., Belt K.C. Mechanical Properties and Electroforming Applications of Nickel-Cobalt Electrodeposits. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1974, vol. 52, no. 3, pp. 114–118.
16. Snaith D.W., Groves P.D. Some Further Studies of the Mechanism of Cermet Electrodeposition. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1977, vol. 55, no. 3, pp. 136–140.
17. Sykes J.M., Allner D.J. Mechanisms for the Formation of Electrodeposited Composite Coatings. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1974, vol. 52, p. 28.
18. Malone G.A. Electrodeposition of Dispersion Strengthened Alloys. *Symposium on Electrodeposited Metals for Selected Applications, Battelle Memorial Laboratories*, 1991, vol. 78, pp. 58–62.
19. Harris S.J., Boden P.J. Electroforming with Composite Materials. *Electroplating Metal Finishing*, 1973, vol. 26, no. 5, pp. 9–13.
20. Bazzard R., Boden P.J. Codeposition of Chromium Particles in a Nickel Matrix. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1972, vol. 50, no. 2, pp. 63–69.
21. Harris S.J., Baker A.A., Hall A.F., Bache R.J. Electroforming Filament Winding Process – Method of Producing Metal Matrix Composites. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1971, vol. 49, no. 5, pp. 205–213.
22. Cooper G. Forming Processes for Metal Matrix Composites. *Composites*, 1970, vol. 1, no. 3, pp. 153–159.
23. Wallace W.A., Greco V.P. Electroforming High-Strength Continuous Fiber-Reinforced Composites. *Plating*, 1970, vol. 57, no. 4, pp. 342–348.
24. Dean A.V. Further Developments in the Use of Cast and Sprayed Backings on Electroformed Molds and Dies. *Metallurgia*, 1978, vol. 45, no. 5, pp. 243–248.
25. Wearmouth W.R. Application of New Developments in Electroforming Technology in the Toolmaking Industry. *Interfinish 76 – Proceedings of the Ninth World Conference on Metal Finishing*. Amsterdam, 1976, pp. 1–21.
26. Watson S.A. Recent Developments in Nickel Electroforming and Backing of Mold Cavities. *Het Ingenieursblad*, 1976, vol. 45, no. 9, pp. 279–287.
27. Dean A.V., Wearmouth W.R. New Backing Techniques for Electroformed Molds and Dies. *Electroplating & Metal Finishing*, 1975, vol. 28, no. 12, pp. 18–23.
28. Bertucio E.C. Electroforming with Collapsible Mandrels. *Metal Finishing*, 1966, vol. 64, pp. 61–66.
29. Marti J.L. The Effects of Some Variables upon Internal Stress of Nickel as Deposited from Sulfamate Electrolytes. *Plating*, 1966, vol. 53, no. 1, pp. 61–71.
30. Dini J.W., Johnson H.R., Saxton H.J. Influence of Sulfur Content on the Impact Strength of Electroformed Nickel. *Electrodeposition Surface Treatment*, 1974, vol. 2, no. 3, pp. 165–176.

31. Whitehurst M.L. Strength and Ductility of Electroformed Nickel. Symposium on Electrodeposited Metals for Selected Applications. Columbus, 1972, pp. 53–64.
32. Notley J.M. Corner Weakness in Nickel Electroforms. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1972, vol. 50, no. 1, pp. 6–10.
33. MacInnis R.D., Gow K.V. Tensile Strength and Hardness of Electrodeposited Nickel-Iron Alloy Foil. Plating, 1971, vol. 58, no. 2, pp. 135–136.
34. Hammond R.A.F. Nickel Plating from Sulphamate Solutions. Part 3 – Structure and Properties of Deposits from Conventional Solutions. Metal Finishing Journal, 1970, vol. 16, no. 188, pp. 234–243.
35. Sample C.H., Knapp B.B. Physical and Mechanical Properties of Electroformed Nickel at Elevated and Subzero Temperatures. Special Technical Publication, 1962, no. 318, pp. 32–43. DOI: 10.1520/STP46002S.
36. Zentner V., Brenner A., Jennings C.W. Physical Properties of Electrodeposited Metals. Part I – Nickel. American Society for Testing and Materials, 1952, vol. 39, no. 8, pp. 865–927.
37. McGeough J.A., Rasmussen H. Analysis of Electroforming with Direct Current. Journal of Mechanical Engineering Science, 1977, vol. 19, no. 4, pp. 163–166.
38. Dalby S., Nickelsen J., Alting L. Metal Distribution in Electroplating. Electroplating Metal Finishing, 1975, vol. 28, no. 10, pp. 18–23.
39. Watson S.A. The Throwing Power of Nickel and Other Plating Solutions. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1960, vol. 37, pp. 28.
40. Edwards R. Electroforming for Holographic Reproduction. Plating and Surface Finishing, 1988, vol. 75, no. 3, pp. 30–31.
41. Legierse P.E.J. Electroformed Molds for Optical Readout Disks. Plating and Surface Finishing, 1984, vol. 71, no. 12, pp. 20–25.
42. Legierse P.E.J. New Developments for Mastering and Electroforming Optical Disks. Plating and Surface Finishing, 1990, vol. 77, no. 1, pp. 48–50.
43. Schmidt F.J., Hess I.J. Properties of Electroformed Aluminum. Plating, 1966, vol. 55, no. 2, pp. 229–234.
44. Senderoff S. Electrodeposition of Refractory Metals. Metallurgical Review, 1966, vol. 11, pp. 97–112.
45. Silman H. Electrodeposition from Molten Salts. Finishing Industry, 1980, vol. 4, no. 4, pp. 8–90.

Информация об авторах

Толмачев Ян Вячеславович, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кравченко Дмитрий Владимирович, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Козлов Илья Андреевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Герасимов Михаил Владимирович, старший научный сотрудник, к.т.н., ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН», dir@phych.ac.ru

Никифоров Андрей Александрович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Jan V. Tolmachev, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Dmitry V. Kravchenko, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ilya A. Kozlov, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Mikhail V. Gerasimov, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), Federal State Budgetary Institution of Science A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, dir@phych.ac.ru

Andrey A. Nikiforov, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 08.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 15.06.2022.
The article was submitted 08.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 15.06.2022.

Научная статья

УДК 006.9; 543.6; 669.245

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-119-133

СЛИЧЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ВЖ172 И ВЖЛ21 МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Р.М. Дворецков¹, Ф.Н. Карачевцев¹, П.С. Петров¹

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

Аннотация. Данная работа посвящена вопросам сличения отечественных и зарубежных стандартных образцов никелевых сплавов различных марок. С использованием метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии по комплектам государственных стандартных образцов сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21, содержащих такие элементы, как Al, Co, Cr, Mo, Ti, W, Zr, Fe, Mn, построены градуировочные зависимости массовой доли элементов от интенсивности сигнала – характеристического рентгеновского излучения. С помощью статистических приемов проведена оценка возможности совместного использования комплектов при построении общих градуировочных характеристик для одновременного определения Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr, Fe, Mn в никелевых сплавах схожего состава.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, сличение стандартных образцов, градуировка, химический анализ

Для цитирования: Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Петров П.С. Сличение стандартных образцов никелевых сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 методом рентгенофлуоресцентного анализа // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-119-133.

Scientific article

COMPARISONS OF THE NICKEL ALLOYS VZh172 AND VZhL21 REFERENCE MATERIALS USING THE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS METHOD

R.M. Dvoretsov¹, F.N. Karachevtsev¹, P.S. Petrov¹

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

Abstract. This work is devoted to the issues of comparison of domestic and foreign standard samples (certified reference materials) of nickel alloys of various grades. Using the method of x-ray fluorescence spectrometry on sets of State standard samples of alloys VZh172 and VZhL21 containing elements such as Al, Co, Cr, Mo, Ti, W, Zr, Fe, Mn, calibration dependences of the mass fraction of elements on the intensity of the signal – the characteristic x-ray radiation. Using statistical techniques, an assessment was made of the possibility of joint use of sets in the construction of general calibration characteristics for the simultaneous determination of Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr, Fe, Mn in nickel alloys of similar composition.

Keywords: heat-resistant nickel alloys, x-ray fluorescence spectrometry, x-ray fluorescence analysis, comparison certified reference materials, calibration, chemical analysis

For citation: Dvoretzskov R.M., Karachevtsev F.N., Petrov P.S. Comparisons of the nickel alloys VZh172 and VZhL21 reference materials using the x-ray fluorescence analysis method. Trudy VIAM, 2022, no. 11 (117), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-119-133.

Введение

В целях контроля качества металлургической продукции в заводских испытательных лабораториях необходима эффективная система аналитического контроля, обеспечивающая высокую точность, повторяемость и воспроизводимость результатов анализа химического состава исходных шихтовых компонентов, промежуточной и готовой продукции [1, 2]. Стандартные образцы (СО) состава имеют важное значение для аналитического контроля и получения достоверной информации о химическом составе выпускаемой в металлургии продукции [3, 4].

Для контроля химического состава сталей и сплавов выпускаются СО состава в виде комплектов, которые соответствуют конкретной марке сплава, или в виде единичных экземпляров, которые имеют усредненный элементный состав, близкий к определенному типу/группе сплавов. Комплекты используются для построения градуировочной характеристики рентгенофлуоресцентных и искровых оптико-эмиссионных спектрометров при определении химического состава соответствующей марки сплава. В этом случае химическая композиция комбинации СО в комплекте должна быть максимально приближена к составу анализируемого материала. Стандартные образцы, выпускаемые в виде единичных экземпляров, часто применяются для оценивания систематической погрешности методик измерений и контроля правильности результатов анализа [5–7].

В авиационном двигателестроении широко используются жаропрочные никелевые сплавы, которые применяются в том числе для изготовления ответственных элементов авиационных газотурбинных двигателей [8]. При этом разработка СО жаропрочных никелевых сплавов является достаточно сложной в технологическом плане задачей. При производстве данного класса материалов необходимо контролировать содержание до 10–15 легирующих и микролегирующих элементов, таких как Al, Cr, Co, W, Mo, Nb, Ta, Zr, V и т. д., а также примесей: Zn, Sn, Sb, Pb, Bi, P, S, O, N и др. [9].

Начиная с 2010 г. специалистами НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ) разработаны более 25 типов комплектов монолитных СО для спектрального анализа жаропрочных никелевых сплавов марок ЖС32, ВЖ172, ВЖ175, ВЖЛ21, ВЖМ4, ВЖМ5, ВЖМ7, ВЖМ8, ВКНА-1В, ВКНА25, ВЖЛ718, ВЖЛ738 и др. [10–12]. Среди этих СО имеются следующие категории: отраслевые стандартные образцы (ОСО), стандартные образцы предприятия (СОП) и комплекты государственных стандартных образцов (ГСО) утвержденных типов (подробные сведения об этих комплектах можно найти в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений) [13].

Комплекты СО состава сплавов для спектрального анализа состоят, как правило, из 3–5 экземпляров монолитных однородных образцов разного химического состава – каждый экземпляр представляет собой цилиндр диаметром 20–40 мм и высотой 20–40 мм. Такая геометрическая форма образца подходит для современных рентгенофлуоресцентных и искровых оптико-эмиссионных спектрометров [14].

Известно, что структура образца может оказывать влияние на аналитический сигнал рентгенофлуоресцентных и оптико-эмиссионных спектрометров [15]. Для того чтобы обеспечить структуру СО, близкую к анализируемым пробам (рис. 1–3), выплавку таких комплектов проводили по технологиям, которые сходны с теми, что используются при производстве промышленных сплавов.

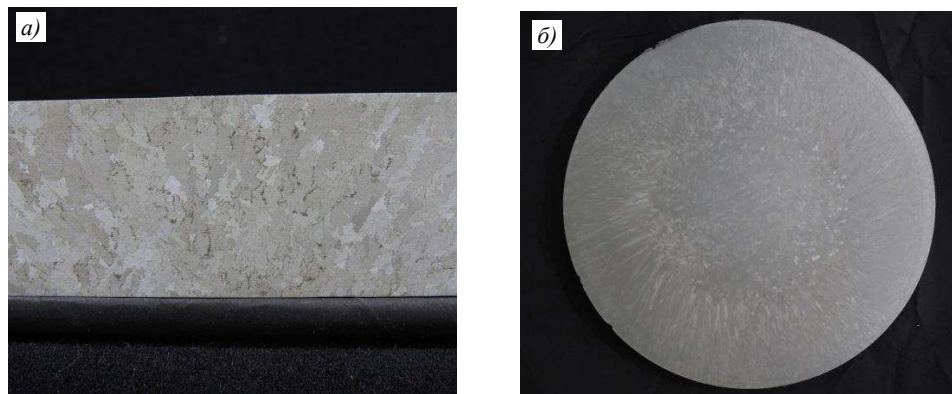


Рис. 1. Макроструктура продольного (а) и поперечного сечения (б) слитка сплава ВЖ172

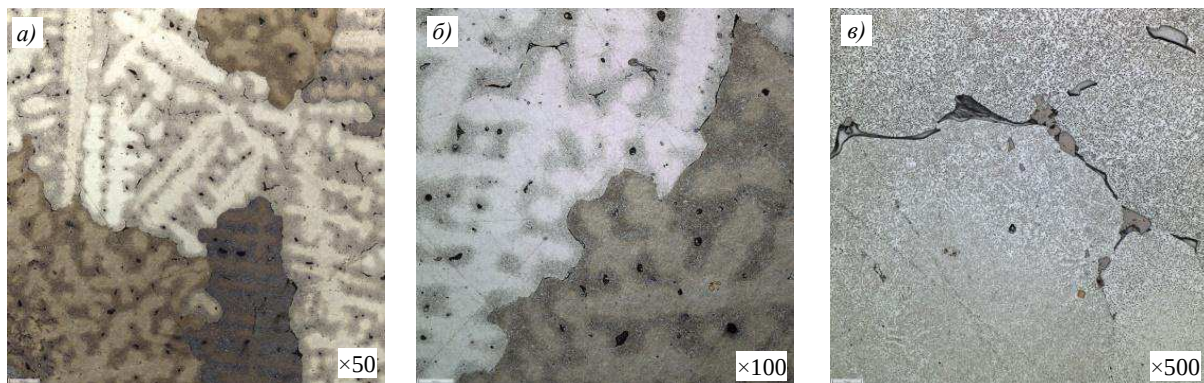


Рис. 2. Микроструктура слитка сплава ВЖ172, полученная на оптическом микроскопе при разных увеличениях

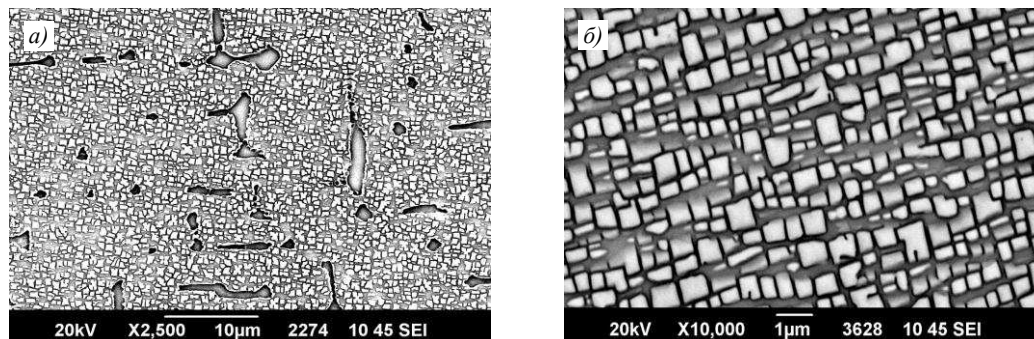


Рис. 3. Микроструктура слитка сплава ВЖЛ21, полученная на растровом электронном микроскопе при разных увеличениях

При этом решены технологические задачи, связанные с меньшим объемом используемого металла при выплавке СО и изготовлении литейных форм, а также расширенными диапазонами содержания легирующих элементов и примесей, ликвацией и однородным распределением вводимых элементов в объеме слитков. Для обеспечения градуировки во всем диапазоне содержания элементов по ТУ, состав каждого комплекта планировался таким образом, чтобы диапазон содержаний элементов был шире, чем пределы, указанные в ТУ на сплав: для легирующих элементов – отклонение до 10–15 % от верхней и нижней границ; для примесей – от тысячных долей процента до значений на 50–100 % больше границ допустимого содержания.

В аналитических лабораториях и испытательных центрах часто имеются свои базы данных или банки СО, включающие большое количество различных типов и марок СО, консолидированных по специфике работы лабораторий [16]. Для достижения высокой достоверности результатов необходимо применение в аналитической практике СО, имеющих согласованные метрологические характеристики [17]. Одним из способов оценки согласованности метрологических характеристик разных СО в этом случае является их сличение. Потребители проводят сличение СО при замене одного типа СО аналогичным или при совместном использовании разных типов СО. Разработчики также проводят сравнение СО при выпуске очередной партии СО утвержденного типа [18].

Банк стандартных образцов ВИАМ включает СО никелевых сплавов категории ГСО отечественных производителей и категории Certified Reference Materials (CRM) зарубежных. Представляет интерес сопоставление метрологических характеристик СО никелевых сплавов, разработанных в ВИАМ, с близкими по составу СО отечественного и зарубежного производства с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [19].

Метод РФА позволяет проводить одновременное определение нескольких элементов – в том числе элементов основы сплава, легирующих элементов и некоторых примесей. Данный метод является неразрушающим методом анализа и не требует сложной пробоподготовки, диапазоны определяемых содержаний – от 10^{-2} до 100 % [20]. Благодаря своей экспрессности, РФА удовлетворяет требованиям контроля технологических процессов при производстве жаропрочных никелевых сплавов, где требуется корректировка состава путем подшихтовки. Однако следует отметить, что в работах, посвященных использованию методов РФА и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) для анализа различных металлургических объектов, отмечаются важность применения необходимых СО [21], а также недостатки и ограничения приемов и способов, позволяющих обойтись без использования СО [22].

Процедура сличения комплектов СО описана в РМГ 56–2002 ГСИ, рекомендации по сличению СО, выпускаемых в виде единичных экземпляров – в МИ 3257–2009 ГСИ [23, 24].

В работе [25] рассмотрена процедура сличения комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21, разработанных в ВИАМ, между собой и с другими отечественными и зарубежными СО схожего состава с помощью метода АЭС ИСП. Данная работа посвящена сличению комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 между собой и с единичными экземплярами зарубежных СО категории CRM марок IMZ-187, 24X WASP3E, 28X 6253P, 219X 1867D, Inconel 718, SS-CRM 351/1 IN 718, 221X HF4B, BS 625A с помощью метода РФА.

Цель взаимного сличения двух комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 – оценка возможности их совместного использования при построении градуировочных характеристик для РФА спектрометра S8 Tiger для одновременного определения легирующих элементов Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr, Fe, Mn в никелевых сплавах.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [26–28].

Материалы и методы

Аттестованные значения и погрешности массовой доли элементов из паспортов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21, использованных в данной работе, приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1

**Аттестованные значения массовой доли элементов из паспортов
государственных стандартных образцов (ГСО) сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21**

Индекс ГСО	Массовая доля элементов, %										
	Al	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	Ta	Ti	W	Zr
ВЖ172-1	1,55	15,99	13,69	1,12	0,099	4,92	3,79	–	1,401	1,800	1,18
ВЖ172-2	2,27	14,28	17,01	0,365	0,090	3,94	4,69	–	0,481	1,451	0,32
ВЖ172-3	1,65	15,62	14,90	0,132	0,065	4,73	4,63	–	1,302	1,399	0,65
ВЖ172-4	1,88	15,24	15,53	0,109	0,229	4,51	4,22	–	1,054	1,561	0,48
ВЖ172-5	1,41	17,08	12,63	0,173	0,47	5,30	4,70	–	1,621	1,23	0,68
ВЖЛ21-1	6,00	9,19	9,42	0,299	0,1025	2,50	–	3,68	2,99	2,23	0,039
ВЖЛ21-2	4,38	8,48	8,92	0,11	0,0303	4,45	–	1,27	4,62	3,54	0,0215
ВЖЛ21-3	5,56	9,63	8,09	0,018	0,0012	3,75	–	2,56	3,37	2,94	0,052
ВЖЛ21-4	5,00	10,38	7,61	0,575	0,262	4,96	–	3,00	3,96	1,54	0,115
ВЖЛ21-5	6,65	10,92	6,53	0,057	0,0090	3,17	–	2,00	2,12	4,66	0,0188

Таблица 2

**Абсолютные погрешности аттестованных значений массовой доли элементов
из паспортов государственных стандартных образцов (ГСО) сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21**

Индекс ГСО	Абсолютная погрешность массовой доли элементов, %										
	Al	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	Ta	Ti	W	Zr
ВЖ172-1	0,04	0,20	0,17	0,03	0,005	0,06	0,08	–	0,017	0,024	0,05
ВЖ172-2	0,06	0,18	0,23	0,009	0,006	0,05	0,09	–	0,008	0,023	0,02
ВЖ172-3	0,07	0,21	0,18	0,006	0,005	0,06	0,07	–	0,017	0,022	0,04
ВЖ172-4	0,07	0,18	0,19	0,008	0,01	0,05	0,07	–	0,015	0,021	0,03
ВЖ172-5	0,09	0,22	0,16	0,007	0,03	0,07	0,09	–	0,029	0,019	0,04
ВЖЛ21-1	0,17	0,20	0,20	0,012	0,0014	0,09	–	0,17	0,10	0,09	0,004
ВЖЛ21-2	0,14	0,16	0,23	0,009	0,0022	0,10	–	0,05	0,12	0,10	0,002
ВЖЛ21-3	0,21	0,23	0,18	0,003	0,0002	0,06	–	0,12	0,10	0,08	0,004
ВЖЛ21-4	0,13	0,14	0,13	0,021	0,0090	0,13	–	0,19	0,14	0,05	0,005
ВЖЛ21-5	0,18	0,26	0,14	0,003	0,0008	0,09	–	0,06	0,10	0,13	0,002

Количество СО в каждом комплекте – по 5 образцов, погрешности аттестованных значений в комплектах ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 одного порядка.

Микроструктуру слитков исследовали на растровом электронном микроскопе Hitachi SU8010.

Определение содержания элементов в СО проводили на последовательном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger. Для регистрации квантов характеристического рентгеновского излучения в спектрометре применяются сцинтилляционный или пропорциональный проточный счетчики. В проточном счетчике используется газовая смесь следующего состава: аргон + 10 % (объемн.) метана. Методика анализа описана в работе [29].

Результаты и обсуждение

В данной статье рассматривается линейный вид градуировочных характеристик: $y = k \cdot x + b$. В качестве значений независимой переменной x используются аттестованные значения ГСО, в качестве значений зависимой переменной y – значения интенсивности аналитических линий элементов, измеренные на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger.

Поскольку значения переменных x и y имеют погрешности, то для построения градуировочных характеристик использовали метод усреднения исходных данных и соответствующий алгоритм сличения комплектов СО, как показано в работе [30].

Согласно методике расчета использовали четное количество аттестованных значений СО, т. е. из расчетов исключали медианные аттестованные значения элементов в каждом комплекте. Оставшиеся значения пар переменных x и y упорядочивали по возрастанию, разбивали на две группы и усредняли. В табл. 3 приведены исходные данные для Ti .

Таблица 3

Исходные данные для построения градуировочных характеристик для титана

Индекс стандартного образца	Аттестованное значение x массовой доли Ti , %	Интенсивность сигнала y , имп./с
ВЖ172-2	0,481	30
ВЖ172-4	1,054	62
ВЖ172-3*	1,302*	77*
ВЖ172-1	1,401	83
ВЖ172-5	1,621	92
ВЖЛ21-5	2,12	122
ВЖЛ21-1	2,99	173
ВЖЛ21-3*	3,37*	199*
ВЖЛ21-4	3,96	232
ВЖЛ21-2	4,62	262

* Исключенные медианные значения.

По рассчитанным средним значениям x и y строили линейные градуировочные характеристики, из уравнений прямых определяли значения коэффициентов a и b (рис. 4).

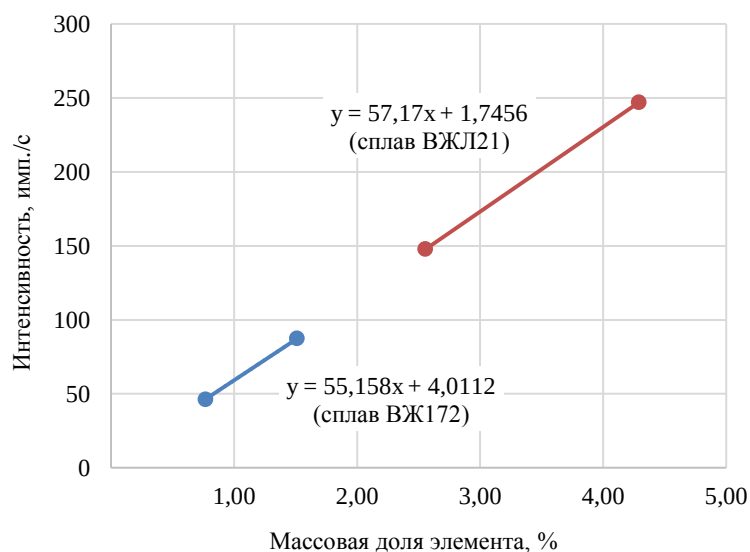


Рис. 4. Градуировочные характеристики, построенные для титана по усредненным исходным данным, для комплектов государственных стандартных образцов сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21

Сличение комплектов СО осуществляется при сравнении коэффициентов градуировочных характеристик a и b по статистическим критериям — проверяли две гипотезы (H) о равенстве коэффициентов градуировочных характеристик, полученных с использованием разных комплектов:

$$H_a: a_{ВЖ172} = a_{ВЖЛ21},$$

$$H_b: b_{ВЖ172} = b_{ВЖЛ21}.$$

Стандартное квадратическое отклонение (СКО – S) средних значений по группам оценивали по СКО исходных данных – например, СКО для $\bar{y}$ оценивали по формуле

$$\bar{S}_y = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n S_{y_i}^2},$$

где n – количество измерений.

Средние квадратические отклонения для коэффициентов a и b оценивали соответственно по формулам

$$S_b = \frac{1}{\bar{x}_2 - \bar{x}_1} \cdot \sqrt{\bar{S}_{y_1}^2 + \bar{S}_{y_2}^2 + b^2 \cdot (\bar{S}_{x_1}^2 + \bar{S}_{x_2}^2)},$$

$$S_a = \sqrt{S_{y_1}^2 + \bar{x}_1^2 \cdot S_b^2 + b^2 \cdot S_{x_1}^2}.$$

В табл. 4 на примере Ti представлен порядок расчета коэффициентов a, b и S_a , S_b .

Таблица 4

Рассчитанные коэффициенты и среднее квадратическое отклонение для титана

Условный номер группы	Индексы стандартных образцов	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$S_{\bar{x}}$	$S_{\bar{y}}$	b	a	S_b	S_a
1	ВЖ172 (2, 4)	0,77	46	0,2026	11	55	4,0	23	24
2	ВЖ172 (1, 5)	1,51	87	0,0778	3				
1	ВЖЛ21 (5, 1)	2,56	148	0,3076	18	57	1,7	18	51
2	ВЖЛ21 (4, 2)	4,29	247	0,2333	11				

Для проверки гипотез Н необходимо показать незначимость разности коэффициентов $|a_{ВЖ172} - a_{ВЖЛ21}|$ и $|b_{ВЖ172} - b_{ВЖЛ21}|$. Для этого используется критерий Стьюдента с критическим значением $\hat{t}$, рассчитанным по формуле [31]

$$\hat{t} = \frac{|b_{ВЖ172} - b_{ВЖЛ21}|}{\sqrt{S_{b_{ВЖ172}}^2 + S_{b_{ВЖЛ21}}^2}},$$

который сравнивают с квантилем распределения Стьюдента $t_{0,95}(v_{eff})$ с количеством эффективных степеней свободы v_{eff} , рассчитанным как

$$v_{eff} = \frac{(S_{b_{ВЖ172}}^2 + S_{b_{ВЖЛ21}}^2)^2}{\frac{S_{b_{ВЖ172}}^4}{n-1} + \frac{S_{b_{ВЖЛ21}}^4}{l-1}},$$

где n = l = 4.

Гипотезу Н принимали, если выполнялось неравенство

$$\hat{t} \leq t_{0,95}(v_{eff}).$$

Результаты проверки гипотез относительно коэффициентов градуировочных характеристик для Ti представлены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты проверки гипотез равенства коэффициентов для градуировочных характеристик Ti

Гипотеза	v_{eff}	$t_{0,95}(v_{eff})$	Сравнение с $\hat{t}$
H_b	1,9	4,303	>0,07
H_a	1,4	4,303	>0,04

По результатам проверки принимаются обе гипотезы о равенстве коэффициентов градуировочных характеристик для Ti, полученных с использованием комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21. Следовательно, можно сделать вывод о возможности совместного использования комплектов для градуировки РФА спектрометра S8 Tiger при определении Ti. Общая для двух комплектов градуировочная характеристика показана на рис. 5.

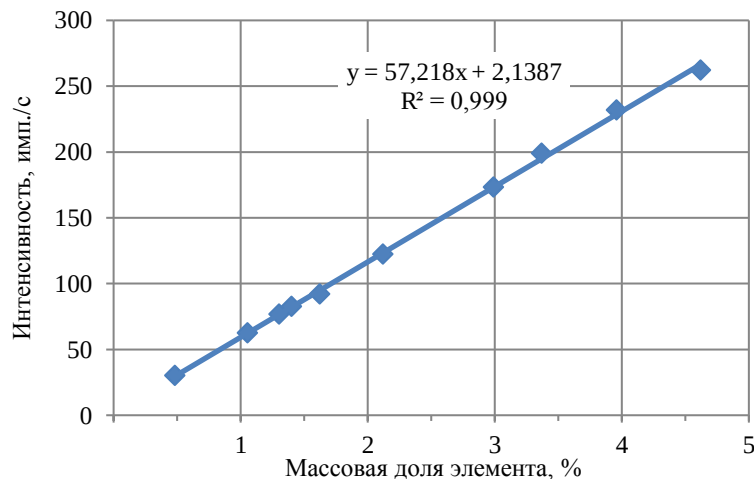


Рис. 5. Общая градуировочная характеристика, построенная для титана на РФА спектрометре S8 Tiger по двум комплектам государственных стандартных образцов сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21

Используя аттестованные значения и измеренные интенсивности аналитических линий элементов (табл. 6), методом усреднения исходных данных для элементов Al, Co, Cr, Mo, W, Zr, Fe, Mn построены градуировочные характеристики и проведены проверки гипотез о равенстве коэффициентов градуировочных характеристик, построенных по двум комплектам ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 (рис. 6).

Таблица 6

Измеренные по комплектам государственных стандартных образцов (ГСО) сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 интенсивности аналитических линий элементов

Индекс ГСО в комплекте	Интенсивности сигналов элементов, имп./с							
	Al	Co	Cr	Mo	W	Zr	Fe	Mn
ВЖ172-1	84	217	87	867	42	151	42	3
ВЖ172-2	125	191	106	656	35	34	15	2
ВЖ172-3	92	214	94	813	33	96	6	2
ВЖ172-4	102	209	97	774	37	68	6	6
ВЖ172-5	80	232	78	986	29	101	8	13
ВЖЛ21-1	341	124	61	405	51	9	12	3
ВЖЛ21-2	241	115	57	755	79	7	7	1
ВЖЛ21-3	310	131	52	624	67	11	2	0
ВЖЛ21-4	277	141	49	889	36	20	23	8
ВЖЛ21-5	367	147	42	509	104	6	4	1

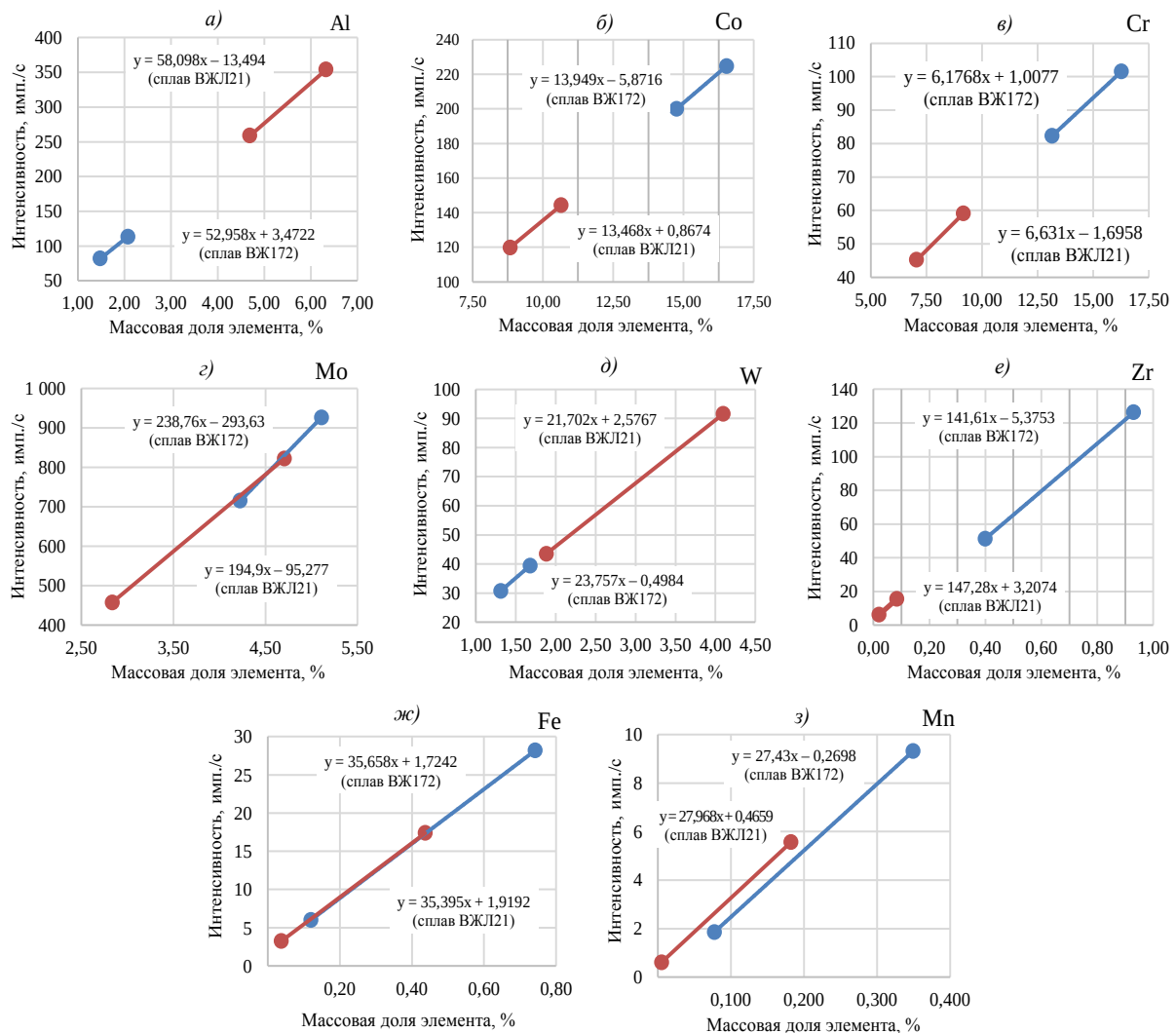


Рис. 6. Градуировочные характеристики, построенные для элементов Al, Co, Cr, Mo, W, Zr, Fe, Mn по усредненным исходным данным для комплектов государственных стандартных образцов сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21

По результатам проверки гипотезы о равенстве коэффициентов градуировочных характеристик приняты для всех исследуемых элементов. Следовательно, можно сделать вывод о возможности совместного использования комплектов для построения градуировок на спектрометре S8 Tiger для РФА. Построены общие градуировки по двум комплектам ГСО для исследуемых элементов (рис. 7).

Сличение комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 с зарубежными CRM сплавов марок IMZ-187, 24X WASP3E, 28X 6253P, 219X 1867D, Inconel 718, SS-CRM 351/1 IN 718, 221X HF4B, BS 625A проводили упрощенным способом. По построенным общим градуировочным характеристикам по двум комплектам ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 определены массовые доли элементов в СО сплавов марок IMZ-187, 24X WASP3E, 28X 6253P, 219X 1867D, Inconel 718, SS-CRM 351/1 IN 718, 221X HF4B, BS 625A. В случае тантала градуировочную характеристику строили только по комплекту ГСО сплава ВЖЛ21, в случае ниобия – только по комплекту ГСО сплава ВЖ172. Проводили четыре измерения – два измерения с одной стороны образца и два измерения с обратной стороны.

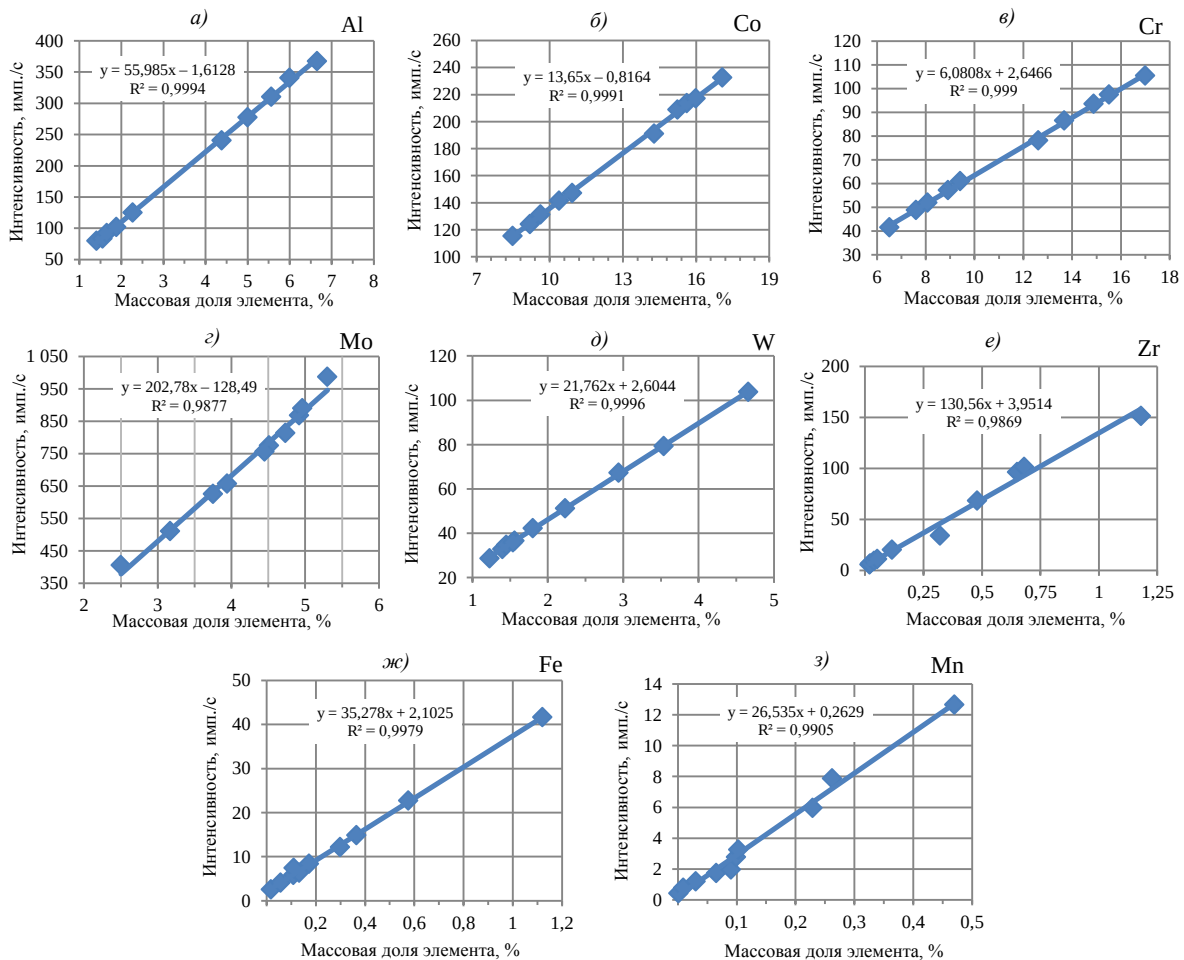


Рис. 7. Общие градуировочные характеристики, построенные для элементов Al, Co, Cr, Mo, W, Zr, Fe, Mn по двум комплектам государственных стандартных образцов сплавов ВЖЛ72 и ВЖЛ21

По полученным методом РФА значениям массовых долей элементов рассчитывали t-критерий по формуле

$$t = \frac{|\bar{x} - A|}{S_{\bar{x}}} \cdot \sqrt{n}$$

и сравнивали с табличным значением коэффициента Стьюдента $t_{\text{табл}} = 3,18$ (для четырех параллельных измерений $f = n - 1 = 3$ с вероятностью $P = 0,95$) [32], где $\bar{x}$ – среднее значение четырех измерений, полученных на спектрометре S8 Tiger для РФА; A – аттестованные значения из паспортов и сертификатов на стандартные образцы; $S_{\bar{x}}$ – СКО для четырех измерений массовой доли элементов. Результаты сличения в этом случае признавались удовлетворительными при выполнении условия $t < t_{\text{табл}}$. Результаты представлены в табл. 7.

Видно, что полученные с помощью метода РФА средние значения массовых долей элементов в СО и аттестованные значения элементов в СО в большинстве случаев не имеют значимых расхождений, следовательно, результаты сличения можно признать удовлетворительными. Отдельные случаи расхождения можно объяснить тем, что аттестованные значения массовой доли некоторых элементов (Co, Mo, W, Fe, Zr, Mn, Nb, Ta) в образцах из сплавов IMZ-187, 24X WASP3E, 28X 6253P, 219X 1867D,

Inconel 718, SS-CRM 351/1 IN 718, 221X HF4B, BS 625A либо лежат за пределами интервалов значений, по которым построены соответствующие градуировочные прямые, либо это значения примесных элементов, находящиеся в области, близкой к нижним границам интервалов определяемых содержаний по используемой методике анализа.

Таблица 7

Средние результаты определения массовых долей элементов ($\bar{x}$), полученные с помощью метода РФА, стандартное квадратическое отклонение (S_x), аттестованные значения (A) стандартных образцов (СО), рассчитанный критерий t (зеленым выделены значения меньше $t_{\text{табл}}$, желтым – больше)

Марка СО и характеристики		Массовая доля элементов, %										
		Al	Cr	Co	Mo	W	Ti	Fe	Zr	Mn	Ta	Nb
IMZ-187	$\bar{x}$	4,95	7,72	9,77	1,90	7,00	2,34	0,071	0,051	0,0014	3,73	0,002
	S_x	0,081	0,041	0,052	0,052	0,044	0,017	0,006	0,006	0,001	0,038	0,001
	A	4,90	7,78	9,70	1,82*	6,93*	2,31	0,053	0,029	0,0005*	3,79	0,004*
	t	1,17	2,94	2,68	2,96	3,05	2,89	5,70	7,11	3,23	3,14	4,90
24X WASP 3E	$\bar{x}$	1,50	20,0	13,6	3,93	0,16	3,95	1,19	0,16	0,63	–	0,21
	S_x	0,046	0,322	0,295	0,049	0,015	0,035	0,038	0,010	0,021	–	0,013
	A	1,54	19,76*	13,8	3,98	0,111*	3,90	1,20	0,15	0,65	–	0,149*
	t	1,61	1,54	1,03	2,04	7,20	2,81	0,51	3,00	1,59	–	9,70
28X 6253P	$\bar{x}$	0,22	21,5	0,48	5,90	–	0,36	5,16	–	0,65	0,17	4,16
	S_x	0,005	0,113	0,013	0,022	–	0,010	0,146	–	0,018	0,002	0,035
	A	0,21*	21,66*	0,417*	7,69*	–	0,36*	5,23*	–	0,68	0,057*	4,20
	t	2,30	2,79	8,99	161,68	–	0,59	0,98	–	3,15	97,04	2,68
219X 1867D	$\bar{x}$	6,02	7,99	9,89	6,08	0,19	1,36	0,25	0,30	0,14	4,04	0,22
	S_x	0,024	0,142	0,065	0,059	0,011	0,006	0,008	0,027	0,005	0,029	0,014
	A	6,05	7,78	9,80	6,00	0,066*	1,36	0,24	0,27	0,13	4,05	0,052*
	t	2,51	2,92	2,72	2,79	23,24	3,15	1,40	2,18	2,63	0,68	23,72
221X HF4B	$\bar{x}$	–	17,4	0,13	0,12	0,77	–	5,95	–	0,19	–	–
	S_x	–	0,198	0,014	0,031	0,028	–	0,033	–	0,010	–	–
	A	–	17,3	0,094*	0,05*	0,76	–	5,82*	–	0,15	–	–
	t	–	1,01	5,30	4,23	0,91	–	8,02	–	7,56	–	–
Inconel 718	$\bar{x}$	0,68	19,2	0,45	2,96	–	0,95	18,5	0,008	0,004	0,14	4,75
	S_x	0,022	0,327	0,010	0,083	–	0,020	0,320	0,001	0,002	0,021	0,090
	A	0,67	18,7*	0,4*	3,09	–	0,95	17,47*	0,018	0,030	0,02*	4,88
	t	0,87	2,85	11,09	3,05	–	0,18	6,70	16,27	33,50	11,63	2,99
SS-CRM 351/1 IN 718	$\bar{x}$	0,57	19,6	0,21	2,91	0,075	0,96	18,6	–	0,02	0,11	5,39
	S_x	0,023	0,269	0,015	0,082	0,011	0,013	0,291	–	0,003	0,007	0,055
	A	0,55	19,14*	0,145*	3,04	0,0209*	0,94	17,2*	–	0,056	0,0033*	5,31
	t	1,79	3,12	9,37	3,09	9,64	2,68	9,36	–	23,85	30,41	3,07
BS 625A	$\bar{x}$	0,23	21,3	0,11	6,64	0,14	0,30	2,90	–	0,04	0,11	3,42
	S_x	0,017	0,255	0,004	0,021	0,019	0,009	0,106	–	0,011	0,013	0,128
	A	0,21*	21,66*	0,417*	7,69*	–	0,36*	5,23*	–	0,68	0,057*	4,20
	t	1,95	3,02	18,80	251,02	7,18	2,15	3,06	–	4,55	17,25	2,90

* Отмечены аттестованные значения массовой доли элементов, лежащие за пределами интервала значений, по которым построены соответствующие градуировочные прямые.

Заключения

Проведено сличение между собой с помощью метода РФА двух комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21, разработанных в ВИАМ. С помощью статистических критериев проведена оценка возможности их совместного использования при построении градуировочных характеристик на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger для одновременного определения легирующих элементов Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr и примесей Fe, Mn в никелевых сплавах.

Построены общие градуировочные характеристики для аналитических линий элементов Al, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ti, W по двум комплектам ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21.

Проведено сличение комплектов ГСО сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 с единичными экземплярами зарубежных стандартных образцов категории CRM марок IMZ-187, 24X WASP3E, 28X 6253P, 219X 1867D, Inconel 718, SS-CRM 351/1 IN 718, 221X HF4B, BS 625A для элементов Al, Co, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr, Fe, Mn.

Показано, что комбинирование комплектов СО никелевых сплавов, имеющих схожий состав и согласованные метрологические характеристики, расширяет возможности одновременного определения элементов в никелевых сплавах методом РФА, так как позволяет проводить градуировку РФА спектрометра в широком интервале концентраций и для большего числа элементов, чем в случае с комплектом одной марки СО. Проверена правильность предложенного подхода с использованием СО (типа CRM) никелевых сплавов.

Список источников

1. Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2 т. М.: Техносфера, 2003. Т. I. 416 с.
2. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль – неотъемлемая часть диагностики материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. С. 5–12.
3. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1–2. С. 5–14.
4. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2001. № 1. С. 3–8.
5. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Роль и возможности аналитического контроля в металлургии // Цветные металлы. 2016. № 8 (884). С. 63–67. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.09.
6. Черникова И.И., Кострикина Т.В., Тюмнева К.В., Ермолаева Т.Н. Применение стандартных образцов доменных, сталеплавильных, конверторных шлаков и сварочных плавящихся флюсов при разработке методики анализа шлакообразующих смесей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Стандартные образцы. 2017. № 3–4. С. 29–40. DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-3-4-29-40.
7. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // Компетентность. 2017. № 2 (143). С. 40–46.
8. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Летников М.Н., Мазалов И.С. Применение новых деформируемых никелевых сплавов для перспективных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 116–129. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-116-129.
9. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
10. Муравская Н.П., Иванов А.В., Ермакова Я.И., Зябликова И.Н. Методика испытаний стандартных образцов с применением государственного первичного эталона ГЭТ 196–2011 // II Междунар. науч. конф. «Стандартные образцы в измерениях и технологиях»: сборник трудов. Екатеринбург: Урал. науч.-иссл. ин-т метрологии, 2015. С. 46.
11. Луценко А.Н., Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н. Проблемные вопросы разработки стандартных образцов состава и свойств материалов авиационного назначения // Стандартные образцы. 2016. № 4. С. 31–41.
12. Ерошкин С.Г., Орлов Г.В. Исследование однородности материала стандартных образцов деформируемого никелевого сплава ВЖ175-ИД // Труды ВИАМ. 2015. № 8. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-11-11.
13. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. URL: <http://fundmetrology.ru> (дата обращения: 22.06.2022).
14. Орлов Г.В., Титов В.И. Рентгенофлуоресцентный и оптико-эмиссионный методы анализа авиационных сплавов // Металлургия машиностроения. 2018. № 3. С. 31–33.

15. Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск: Наука, 1991. 173 с.
16. Степановских В.В. Стандартные образцы чугуна и стали для спектрального анализа, разработанные ЗАО «Институт стандартных образцов» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 70–77.
17. Сапрыгин А.В., Голик В.М., Макаров А.А., Джаваев Б.Г., Кудрявцев В.Н. Сличение стандартных образцов изотопного состава урана производства NBL (США) и УЭХК // Стандартные образцы. 2007. № 2. С. 39–48.
18. Налобин Д.П., Осинцева Е.В. Способы сличения стандартных образцов состава веществ и материалов // Стандартные образцы. 2006. № 1 (3). С. 36–44.
19. Степановских В.В., Гузеев Л.И. Сличение отечественных и зарубежных стандартных образцов на приборе SA-2000 // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 3. С. 293–297.
20. Марьина Г.Е. Аналитический контроль ферросплавов методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии: дис. ... канд. техн. наук. М., 2012. С. 33–40.
21. Дудик С.Л., Калинин Б.Д., Руднев А.В., Сергеев Ю.И. Анализ сталей и сплавов на рентгеновских спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 19–26.
22. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентное определение легирующих и примесных элементов в гомогенных материалах при отсутствии адекватных градуировочных образцов // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 236–242.
23. РМГ 56–2002 ГСИ. Комплекты стандартных образцов состава веществ и материалов. Методика взаимного сличения. М.: Изд-во стандартов, 2004. 10 с.
24. МИ 3257–2009 ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Методика взаимного сличения. Екатеринбург: УНИИМ, 2009. 36 с.
25. Дворецков Р.М., Славин А.В., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н. Сличение комплектов стандартных образцов никелевых сплавов ВЖ172 и ВЖЛ21 с помощью метода АЭС ИСП // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-120-132.
26. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
27. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: МИСИС–ВИАМ, 2002. С. 23–47.
28. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
29. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н. Разработка комплекса методик измерений химического состава сплавов на никелевой основе // Труды ВИАМ. 2018. № 8 (68). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-89-97.
30. Осинцева Е.В. Сличения стандартных образцов: планирование эксперимента и обработка результатов измерений // Стандартные образцы. 2016. № 4. С. 3–14. DOI: 10.20915/2077-1177-2016-0-4-3-14.
31. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
32. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 47 с.

References

1. Otto M. Modern methods of analytical chemistry: in 2 vols. M.: Technosphere, 2003, vol. I, 416 p.
2. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Analytical control – an integral part of the diagnosis of materials. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2017, vol. 83, no. 1, pp. 5–12.

3. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Problems of standardization of chemical analysis methods in metallurgy. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2019, vol. 85, no. 1-2, pp. 5–14.
4. Kablov E.N. Quality control of materials – a guarantee of the safety of the operation of aviation equipment. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2001, no. 1, pp. 3–8.
5. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. The role and possibilities of analytical control in metallurgy. Tsvetnye metally, 2016, no. 8 (884), pp. 63–67. DOI: 10.17580/TSM 2016.08.09.
6. Chernikova I.I., Kostrikina T.V., Tyumneva K.V., Ermolaeva T.N. The use of standard samples of domain, steelmaker, converter slag and welding flows in the development of a methodology for analyzing slag-forming mixtures using the atomic-emission spectrometry with inductively connected plasma. Standartnyye obraztsy, 2017, no. 3–4, pp. 29–40. DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-3-4-29-40.
7. Kablov E.N., Cabina E.B., Morozov G.A., Muravskaya N.P. Assessment of compliance of new materials using high -level CO and MI. Kompetentnost, 2017, no. 2 (143), pp. 40–46.
8. Lomberg B.S., Ovsepjan S.V., Bakradze M.M., Letnikov M.N., Mazalov I.S. The application of new wrought nickel alloys for advanced gas turbine engines. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2017, no. S, pp. 116–129. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-116-129.
9. Kablov E.N., Sidorov V.V., Kablov D.E., Min P.G. The metallurgical fundamentals for high quality maintenance of single crystal heat-resistant nickel alloys. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2017, no. S, pp. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
10. Muravskaya N.P., Ivanov A.V., Ermakova Y.I., Zyablikova I.N. The testing methodology for standard samples using the state primary standard GET 196–2011. II Int. Sc. Conf. “Standard samples in measurements and technologies”: a collection of works. Ekaterinburg: Ural Scientific-Iser. Institute of Metrology, 2015, pp. 46.
11. Lutsenko A.N., Letov A.F., Karachevtsev F.N. Problematic issues of the development of standard samples of composition and the properties of aviation materials. Standartnyye obraztsy, 2016, no. 4, pp. 31–41.
12. Eroshkin S.G., Orlov G.V. Research of material inhomogeneity of reference samples made of wrought Ni-based superalloy VZH175-ID. Trudy VIAM, 2015, no. 8, paper no. 11. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: June 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-11-11.
13. The Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements. Available at: <http://fundmetrology.ru> (accessed: June 22, 2022).
14. Orlov G.V., Titov V.I. X-ray-fluorescent and optical-emission methods of analysis of aviation alloys. Metallurgiya mashinostroeniya, 2018, no. 3, pp. 31–33.
15. Afonin V.P., Komyak N.I., Nikolaev V.P., Plotnikov R.I. X-ray-fluorescence analysis. Novosibirsk: Nauka, 1991, 173 p.
16. Stepanovsky V.V. Standard cast iron samples and steel for spectral analysis developed by the Institute of Standard Samples CJSC. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2017, vol. 83, no. 1, part II, pp. 70–77.
17. Saprygin A.V., Golik V.M., Makarov A.A., Dzhavaev B.G., Kudryavtsev V.N. Closure of standard samples of the isotopic composition of uranium production NBL (USA) and UECC. Standartnyye obraztsy, 2007, no. 2, pp. 39–48.
18. Nalobin D.P., Osintseva E.V. Methods of comparing standard samples of the composition of substances and materials. Standartnyye obraztsy, 2006, no. 1 (3), pp. 36–44.
19. Stepanovsky V.V., Guzeev L.I. Mixing of domestic and foreign standard samples on the SA-2000. Analitika i kontrol, 2000, vol. 4, no. 3, pp. 293–297.
20. Maryina G.E. Analytical control of ferroalloys by radiofluorescent spectrometry: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2012, pp. 33–40.
21. Dudik S.L., Kalinin B.D., Rudnev A.V., Sergeev Yu.I. Analysis of steels and alloys on x-ray spectrometers of the Spectroscan Max series. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2014, vol. 80, no. 1, pp. 19–26.
22. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. X-ray-fluorescent determination of alloying and impurity elements in homogeneous materials in the absence of adequate calibration samples. Analitika i kontrol, 2010, vol. 14, no. 4, pp. 236–242.

23. RMG 56–2002 GSI. Sets of standard samples of the composition of substances and materials. Methods of mutual comparison. Moscow: Publishing House of Standards, 2004, 10 p.
24. MI 3257–2009 GSI. Standard materials (substances). Methods of mutual comparison. Ekaterinburg: UNIIM, 2009, 36 p.
25. Dvoretsov R.M., Slavin A.V., Karachevtsev F.N., Zagvozdina T.N. Comparisons of the nickel alloys VZh172 and VZhL21 reference materials kits using the AES ICP method. Trudy VIAM, 2021, no. 11 (105), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 22, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-120-132.
26. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». Aviacionnye materialy i tehnologii, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
27. Kablov E.N. Aviation materials science in the 21st century. Prospects and tasks. Aviation materials. Selected works of VIAM 1932–2002. Moscow: MISIS–VIAM, 2002, pp. 23–47.
28. Kablov E.N. Trends and guidelines of innovative development of Russia: collections scientific-inform. materials. 3rd ed. Moscow: VIAM, 2015, 720 p.
29. Letov A.F., Karachevtsev F.N., Zagvozdina T.N. Development the set of methods measurements of the chemical composition of nickel-based alloys. Trudy VIAM, 2018, no. 8 (68), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-89-97.
30. Osintseva E.V. Separation of standard samples: experiment planning and processing measurement results. Standartnye obraztsy, 2016, no. 4, pp. 3–14. DOI: 10.20915/2077-1177-2016-0-4-3-14.
31. Derffel K. Statistics in analytical chemistry. Moscow: Mir, 1994, 268 p.
32. Garmash A.V., Sorokina N.M. Metrological foundations of analytical chemistry. Moscow: Lomonosov Moscow State University, 2012, 47 p.

Информация об авторах

Дворецков Роман Михайлович, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Карачевцев Федор Николаевич, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Петров Павел Сергеевич, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Roman M. Dvoretsov, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Fedor N. Karachevtsev, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Pavel S. Petrov, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 11.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.07.2022.
The article was submitted 11.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 13.07.2022.

Научная статья

УДК 539.4:551.58

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-134-148

ИССЛЕДОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ОБРАЗЦОВ СТЕКЛОПЛАСТИКА ПОСЛЕ НАТУРНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ

И.М. Велигодский¹, Т.В. Коваль¹, А.О. Курносов¹, П.С. Мараховский¹

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

Аннотация. Ввиду ограниченной стойкости стеклонаполненных полимерных композиционных материалов к воздействию климатических факторов, представляет интерес проведение натурных испытаний в различных климатических условиях. Проведено исследование изменения прочностных и термомеханических характеристик стеклопластика марки ВПС-48/7781 (с покрытием и без него) после 3 лет экспозиции в разных климатических зонах. Показано, что применение покрытия на основе эмали ВЭ-69 способствует сохранению прочностных и термомеханических характеристик на уровне значений свойств до экспозиции.

Ключевые слова: климатические натурные испытания, стеклопластик ВПС-48/7781, прочность при сжатии, прочность при изгибе, динамический механический анализ

Для цитирования: Велигодский И.М., Коваль Т.В., Курносов А.О., Мараховский П.С. Исследование климатической стойкости образцов стеклопластика после натурной экспозиции в различных климатических зонах // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-134-148.

Scientific article

STUDY OF RESISTANCE OF GLASS FIBER REINFORCED PLASTIC TO NATURAL WEATHERING IN DIFFERENT CLIMATIC CONDITIONS

I.M. Veligodskiy¹, T.V. Koval¹, A.O. Kurnosov¹, P.S. Marakhovskiy¹

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

Abstract. Because of limited resistance of glass fiber reinforced plastic (GFRP) to influence of climatic factors it is interesting to make natural weathering tests in different climatic conditions. The study of strength and thermomechanical properties changing of GFRP VPS-48/7781 (with or without coating) after 3 year environmental exposure in different climatic zones. It was shown that applying of coating based on VE-69 provides saving strength and thermomechanical properties on the initial level.

Keywords: natural climatic tests, GFRP VPS-48/7781, flexural strength, compressive strength, dynamic mechanical analysis

For citation: Veligodskiy I.M., Koval T.V., Kurnosov A.O., Marakhovskiy P.S. Study of resistance of glass fiber reinforced plastic to natural weathering in different climatic conditions. Trudy VIAM, 2022, no. 11 (117), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-134-148.

Введение

Высокие механические, технологические и экономические показатели полимерных композиционных материалов (ПКМ) обуславливают постоянное повышение объемов их производства и применения [1]. В частности, замена алюминиевых сплавов на стеклопластики в изделиях авиационной техники ввиду высокой удельной прочности последних позволяет добиться снижения массы конструкций без увеличения их стоимости [2]. Однако ограниченная стойкость стеклонаполненных полимеров к действию влаги и других внешних факторов существенно ограничивает их применение [3]. Так, влага в полимерной матрице, способствующая релаксационным процессам, в случае действия длительной статической нагрузки способствует необратимой деформации полимера и композиционного материала в целом [4]. При эксплуатации конструкционные авиационные материалы подвергаются как продолжительным статическим, так и динамическим нагрузкам. Кроме того, очень широк спектр воздействия погодных условий на изделия из них, таких как солнечная радиация, температура окружающего воздуха, широкий диапазон влажности среды [5, 6]. Таким образом, очевидна необходимость оценки влияния продолжительной экспозиции на каждый новый перспективный материал в различных климатических условиях с различным соотношением интенсивности влияния погодных факторов [7].

Большинство ПКМ в готовых изделиях авиационной техники используются с нанесенными на них покрытиями (грунт, эмаль). Такие покрытия в ходе эксплуатации испытывают воздействие атмосферных факторов, приводящих к постепенному разрушению защитного покрытия и непосредственному воздействию на ПКМ, вследствие чего возникает необходимость в сопоставлении стойкости к климатическим факторам стеклопластиков с покрытием и без него.

Материалы и методы

Стеклопластик

Для изготовления конструкционных элементов мотогондолы газотурбинных двигателей наряду с другими ПКМ на расплавленном связующем ВСЭ-1212 (ВКУ-25/SYT49S, ВКУ-39/ВТКУ-2.200, ВКУ-29/ВТКУ-3) разработан стеклопластик ВПС-48/7781 в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [8–10]. Наполнитель представляет собой двухосную равнопрочную стеклоткань сатинового переплетения артикула 7781. Связующее ВСЭ-1212 состоит из дифункциональной эпоксидной смолы, полифункциональной смолы, аминного ароматического отвердителя и термопласта, а также других компонентов [7]. При отверждении связующего образуют две фазы: реактопласт и термопласт с рабочей температурой до 120 °С [11], характеризующиеся непрерывной морфологией и высокой межфазной адгезией, способствующих повышению трещиностойкости композиционных материалов на его основе [12, 13].

В качестве покрытия для композиционного материала использовалась фторполиуретановая эмаль ВЭ-69, обладающая высокими защитными свойствами [14], превосходящими свойства серийно применяемых отечественных и зарубежных аналогов по атмосферостойкости и стойкости к царапанию после действия агрессивных сред [15].

Методика экспозиции

Наиболее достоверно оценить стойкость ПКМ к климатическим воздействиям позволяет натурная экспозиция. Для обеспечения наиболее полного охвата климатического влияния экспозицию проводили в разных зонах, отличающихся друг от друга широким разбросом климатических характеристик (см. таблицу).

Условия натуральных климатических испытаний

Место экспозиции	Средняя температура, °С	Средняя относительная влажность, %	Количество осадков, мм	Средняя скорость ветра, м/с	Доза суммарной солнечной радиации, МДж/м ²	Доза УФ-радиации (UVB), МДж/м ²	Тип климата
г. Геленджик	15,5	70	629	3,2	4865	16	Приморская атмосфера умеренно теплого климата с мягкой зимой
г. Сочи	14,9	77	1518	1,4	5112	—	Приморская атмосфера теплого влажного климата
г. Москва	7,9	72	502	1,4	4343	15	Промышленная атмосфера умеренного климата
г. Якутск	–7,5	68	221	—	3516	—	Очень холодный климат
Поселок Дальние Зеленцы	1,9	80	472	6,6	2519	—	Приморская атмосфера умеренного климата
г. Звенигород	5,6	78	903	2,1	4343*	—	Сельская атмосфера умеренного климата
г. Владивосток	5,2	64	705	3,0	3253	—	Приморская атмосфера умеренно влажного климата
* Ввиду близости географического расположения дозу суммарной солнечной радиации в Звенигороде принимали равной таковой в Москве.							

При постановке на натурную экспозицию образцы располагали под углом 45 градусов к горизонту с ориентацией на юг. После 3 лет экспозиции плиты стеклопластика снимали со стенда и обрезали по 2 см от кромки материала с каждого края. Далее заготовки размечали и разрезали на образцы прямоугольной формы для проведения испытаний свойств экспонированного ПКМ.

Методика испытаний*Методика механических испытаний*

Определение прочности при сжатии материала ВПС-48/7781 после 3 лет экспозиции проводили по ASTM D6641 при комнатной (20° С) и повышенной (120° С) температурах. Прочность при изгибе определяли по ASTM D7264 при этих же температурах.

Методика ДМА-испытаний

Исследование температурных изменений в полимерной матрице стеклопластика ВПС-48/7781 проводили методом динамического механического анализа (ДМА), подвергая прошедшие экспозицию образцы стеклопластика с покрытием и без него (как в исходном, так и в высушенном состояниях) температурному воздействию в следующих условиях:

Установка динамического
механического анализа
Режим измерения

Термоанализатор DMA 242D
(фирма Netzsch, Германия)
Трехточечный изгиб

Атмосфера	Аргон
Скорость потока газа	70 мл/мин
Длина образца	50 мм
Скорость подъема температуры	2 К/мин (постоянная)
Частота колебаний	1 Гц (постоянная)
Амплитуда колебаний	30 мкм
Динамическая сила	1,3 Н
Коэффициент нагрузки	1,3

В процессе анализа с помощью программного обеспечения ДМА (Proteus Analysis) строили термомеханические зависимости, из которых по максимуму пика модуля потерь (E'') определяли температуру стеклования, соответствующую переходу полимера в высокоэластичное состояние. При рассмотрении сдвоенных пиков без явного превалирования одного из них за температуру стеклования принимали среднее значение двух точек перегиба, которые находят по минимуму на графике второй производной термомеханической зависимости модуля потерь от температуры.

Для каждого состояния стеклопластика (исходное/высушенное, а также с покрытием/без покрытия) и для каждой климатической зоны измерено по 5 параллельных образцов, демонстрировавших близкий по форме и расположению экстремумов вид кривых. Для наглядности отображения графики ДМА-измерений экспортировали из программного обеспечения Proteus Analysis в среду MS Excel в виде массивов данных зависимости модуля потерь от температуры. Затем средствами MS Excel каждые 5 графиков (для каждого состояния и климатической зоны) усредняли в один представительный график.

Методика определения влагосодержания

Для определения влагосодержания образцы стеклопластика после экспозиции взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,1 мг, проводя по три параллельных взвешивания на каждый образец. Затем взвешенные образцы подвергали высушиванию в сушильном шкафу при температуре 60 °С в среде сухого воздуха без принудительной конвекции. Воздух в емкости осушали силикагелем. Регенерацию осушающего силикагеля проводили еженедельно, прокаливая его при температуре 180–200 °С. На протяжении процесса сушки массу образцов контролировали, периодически их взвешивая. При достижении постоянной массы в пределах погрешности взвешивания образцы считали высушенными. Влагосодержание рассчитывали как разность масс исходного и высушенного образца, нормированную на массу исходного образца.

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

Результаты и обсуждение

Внешний вид образцов стеклопластика после 3 лет экспозиции

На рис. 1 представлены фотографии типичных образцов стеклопластика с покрытием и без него после экспозиции. На лицевой стороне ПКМ без покрытия (рис. 1, а, з) наблюдается значительное оголение стекловолокна. На оборотной стороне стеклопластика (рис. 1, б, д) заметно частичное оголение волокон. На образцах с покрытием (рис. 1, в, е) визуально повреждений не наблюдается. Аналогичная картина характерна для образцов во всех климатических зонах.

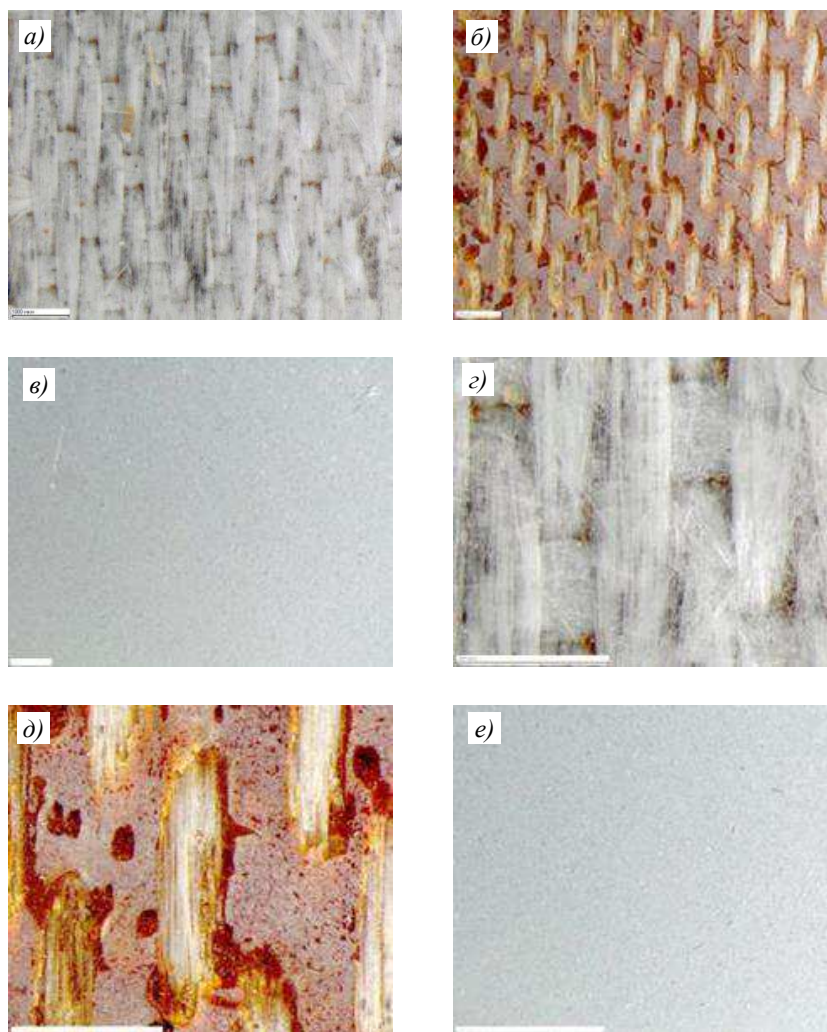


Рис. 1. Увеличенное изображение ($a-f - \times 12$; $c-e - \times 40$) образцов после 3 лет экспозиции

Обсуждение результатов прочностных испытаний

Из данных диаграммы на рис. 2 видно, что после экспозиции прочность при сжатии образцов без покрытия значительно снижается по сравнению со значением до экспозиции (показано пунктирной линией; разброс результатов отражается шириной области серого цвета вокруг пунктира). Так, снижение свойств образцов без покрытия достигает 40 % при 20 °С и 24 % при 120 °С, в то время как максимальное снижение прочности при сжатии большинства образцов с покрытием составило 17 % при 20 °С и 15 % при 120 °С, а для большинства образцов не выходит за рамки погрешности измерения.

Такое поведение стеклопластика повторяется и для результатов измерения прочности образцов при изгибе, приведенных на рис. 3. Снижение свойств образцов без покрытия достигло 20 % при 20 °С и 27 % при 120 °С, в то время как максимальное снижение прочности при сжатии большинства образцов с покрытием составило 10 % при 20 °С и 9 % при 120 °С, а большая часть результатов измерений не выходит за рамки погрешности. Из наблюдаемых результатов можно сделать вывод об эффективности защитного покрытия на основе эмали ВЭ-69 для защиты стеклопластика ВПС-48/7781 от негативных факторов разных климатических зон, в которых проходила экспозиция.

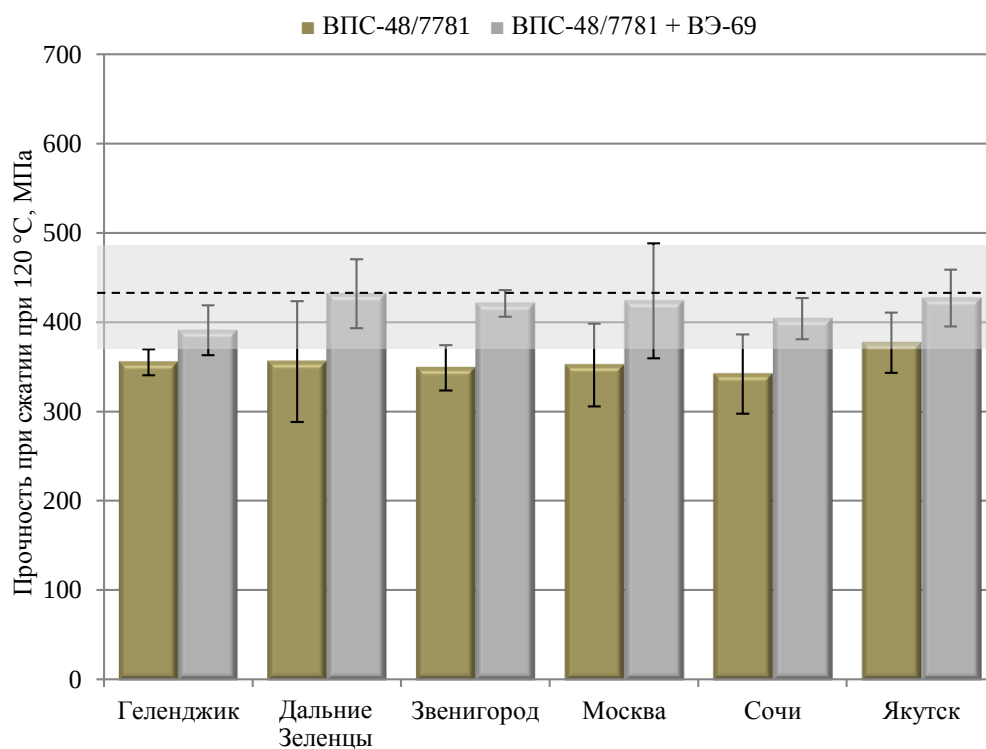
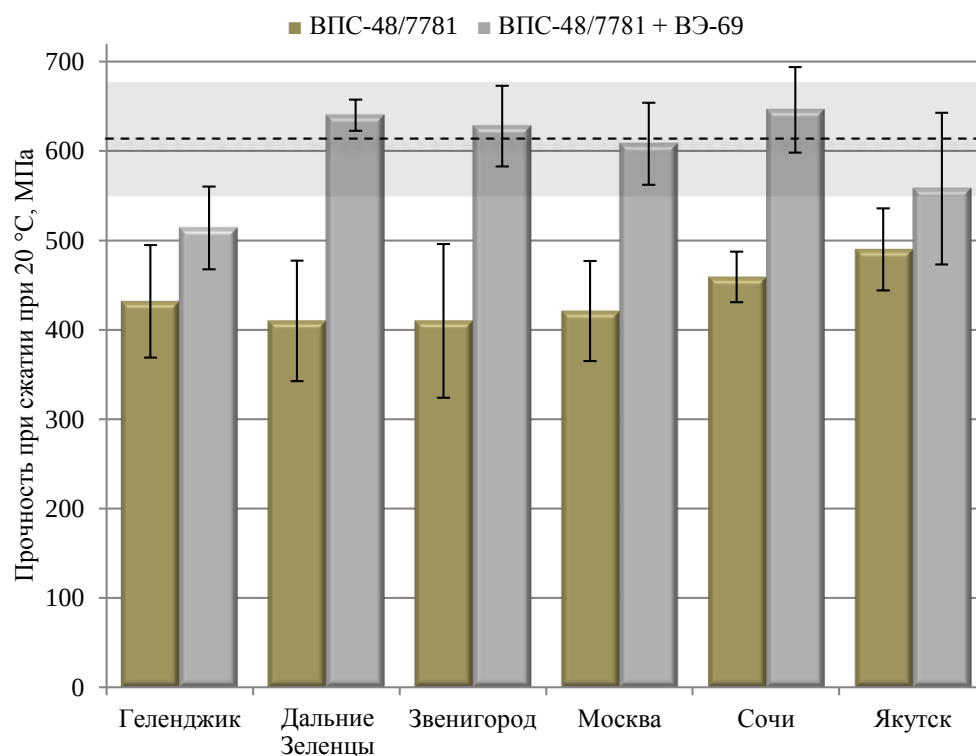


Рис. 2. Изменение прочности при сжатии образцов после 3 лет экспозиции

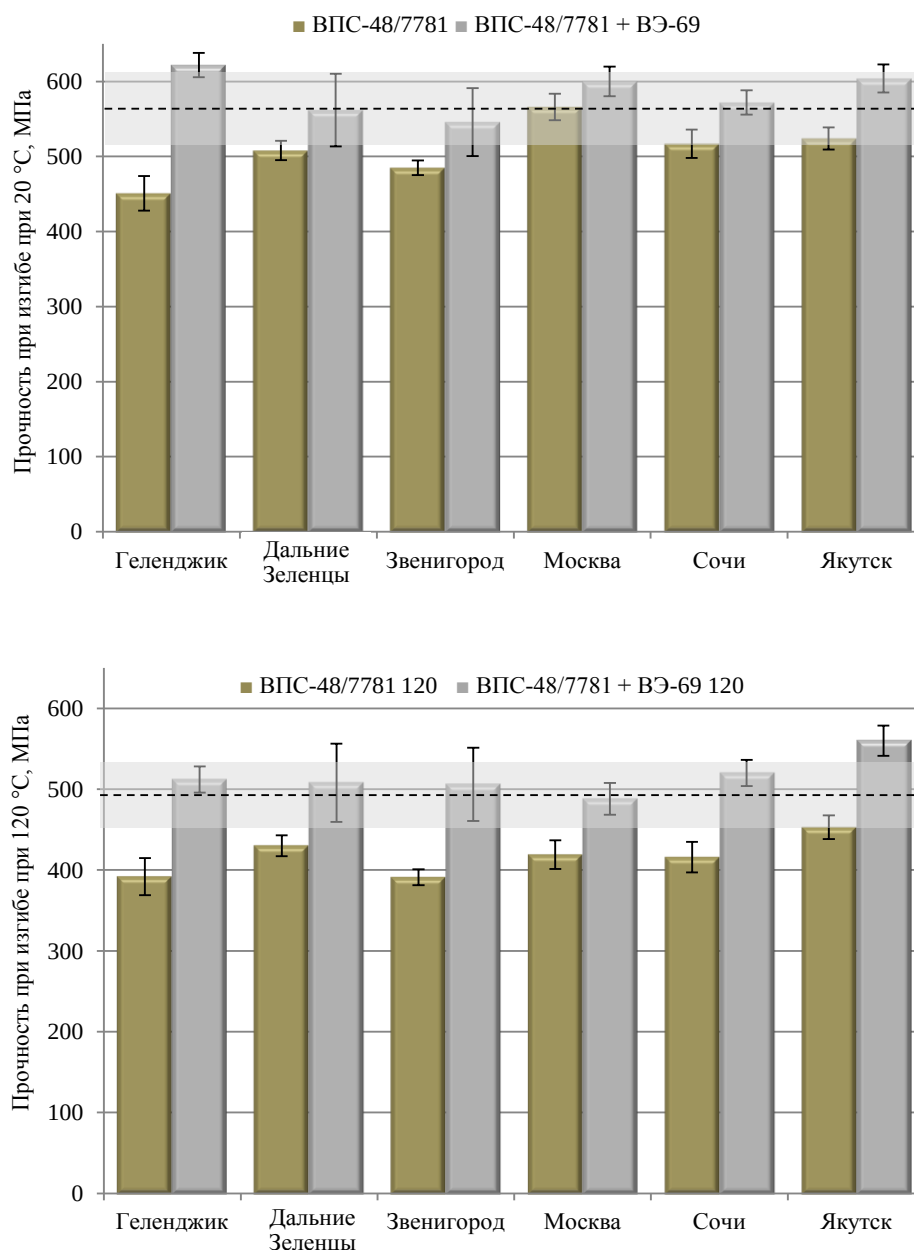


Рис. 3. Изменение прочности при изгибе образцов после 3 лет экспозиции

Обсуждение термомеханических зависимостей

Полученные при ДМА-измерениях усредненные графики термомеханических зависимостей представлены на рис. 4 (данные по образцам, экспонированным в г. Сочи, исключены из рассмотрения). На термомеханических кривых ПКМ без покрытия в исходном состоянии (рис. 4, *a*) наблюдаются раздвоенные пики модуля потерь с большей интенсивностью в области 150 °C. Данная область обусловлена эффектом пластификации полимерной матрицы под действием влаги и в случае образцов без покрытия превалирует над непокрытыми образцами, что является причиной снижения механических свойств материала. Пик в области 170 °C характерен для части полимера, неподверженного эффекту пластификации, и проявляется у высушенных (рис. 4, *б*) и исходных образцов. Эффект пластификации подтверждается отсутствием у высушенных образцов пика в области 150 °C и отсутствием двойного пика модуля потерь.

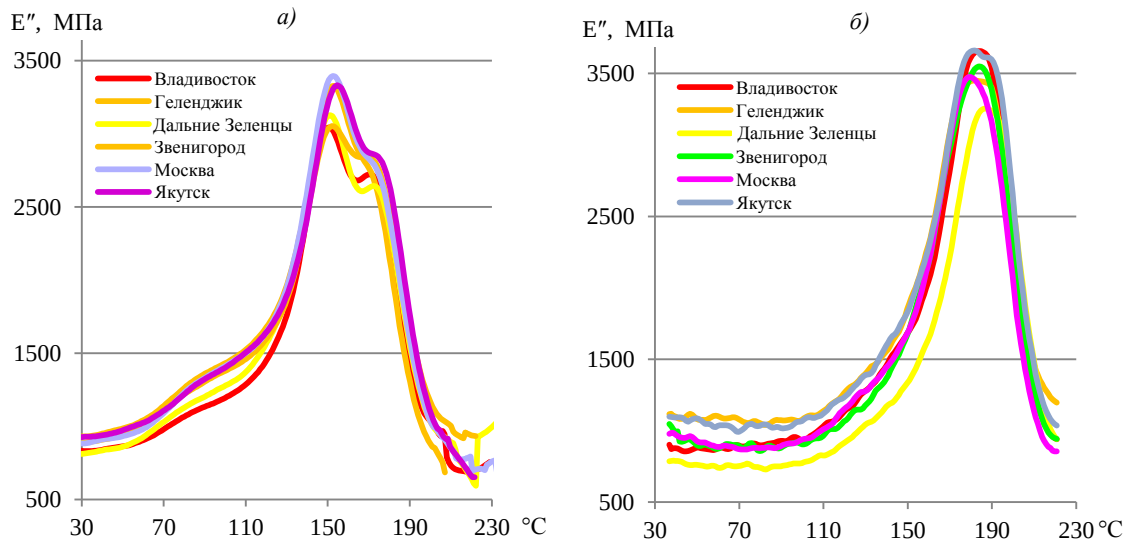


Рис. 4. Зависимости модуля потерь E'' от температуры образцов из стеклопластика ВПС-48/7781 без покрытия в исходном (а) и высушенном состояниях (б)

Влияние покрытия на термомеханические процессы проиллюстрировано на рис. 5, на котором приведены термомеханические зависимости для образцов стеклопластика без покрытия, с покрытием и с удаленным после экспозиции покрытием (образцы экспонировались в поселке Дальние Зеленцы). В левой части графика термомеханической кривой образца с покрытием наблюдается широкий одиночный пик, который отсутствует у аналогичного образца с удаленным покрытием. При этом форма и положение сдвоенных пиков α -перехода, соответствующих температурным изменениям полимерной матрицы, у образца с покрытием и образца с удаленным покрытием совпадают. В то же время на кривой образца, проходившего экспозицию без покрытия, наряду с отсутствием пика в области меньших температур наблюдается значительное превалирование одного пика над другим. Отсюда следует, что образцы стеклопластика, проходившие экспозицию с нанесенным лакокрасочным покрытием, имеют схожее состояние полимерной матрицы между собой и резко отличаются от образца, экспонированного без покрытия. Следовательно, одиночный пик в области меньших температур обусловлен температурными изменениями в покрытии.

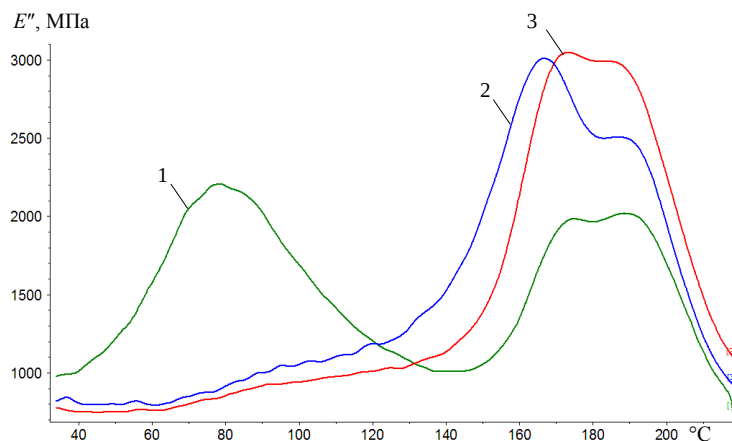


Рис. 5. Зависимости модуля потерь E'' от температуры образцов из стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием на основе эмали ВЭ-69 (1), без покрытия (2) и с удаленным покрытием (3)

На рис. 6 представлены усредненные графики термомеханических кривых, полученных при ДМА-измерениях образцов с покрытием. В левой части графиков образцов в исходном состоянии (на рис. 6, а) в области от 40 до 130 °С наблюдаются широкие пики с несколькими перегибами, обусловленными влиянием покрытия ВЭ-69 на модуль потерь. Состояние полимерной матрицы на основе связующего ВСЭ-1212 отражается пиками в области температур 150 и 170 °С. Одиночный пик в случае образцов, экспонированных в Геленджике и Сочи, и отсутствие пика пластифицированного полимера в области температуры 150 °С свидетельствуют о низком содержании остаточной влаги в составе полимера, что может быть связано с более теплым климатом зоны экспозиции. Кроме того, на кривых высушенных образцов с покрытием также наблюдаются только одинарные пики полимерной матрицы в области температуры 190 °С, что подтверждает влияние влаги на появление двойных пиков.

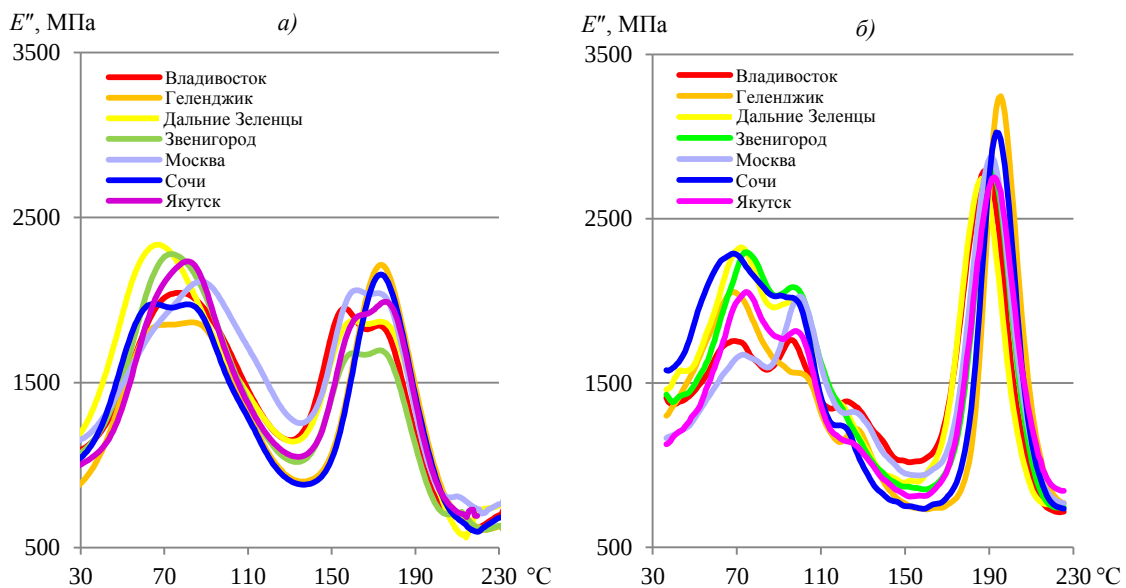


Рис. 6. Зависимости модуля потерь E'' от температуры образцов из стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием на основе эмали ВЭ-69 в исходном (а) и высушенном состояниях (б)

При строгом сопоставлении графиков термомеханических зависимостей можно заметить также общее смещение обоих пиков полимерной матрицы (в области температур 150 и 170 °С) в низкотемпературную область на величину от 3 до 8 °С у образцов без покрытия по сравнению с образцами с нанесенным составом эмали ВЭ-69. Такое смещение также свидетельствует о барьерном эффекте применяемого покрытия.

На рис. 7 представлены температуры стеклования стеклопластика ВПС-48/7781 после 3 лет экспозиции в различных климатических условиях. На диаграмме видно заметное снижение температуры стеклования у образцов без покрытия по сравнению с образцами с покрытием во всех климатических зонах. Следует также отметить значительное снижение, достигающее до 46 °С, температур стеклования образцов в исходном состоянии (рис. 7, а) после экспозиции по сравнению со значением температуры стеклования 211 °С до экспозиции (на диаграммах показана пунктирной линией) [16]. В то же время образцы без покрытия демонстрировали снижение температуры на ~60 °С. В случае с высушенными образцами (рис. 7, б) наблюдается значительно меньшее снижение температур стеклования (~20 °С – у образцов с покрытием и 30 °С – у образцов без покрытия). Таким образом, высушивание прошедших экспозицию образцов

не восстанавливает температуру стеклования полимера до значения, характерного для состояния материала до экспозиции, что выявляет необратимую деградацию полимерной матрицы и позволяет сделать вывод, что снижение температур стеклования стеклопластика в исходном состоянии обусловлено эффектами пластификации и необратимой деградации полимера.

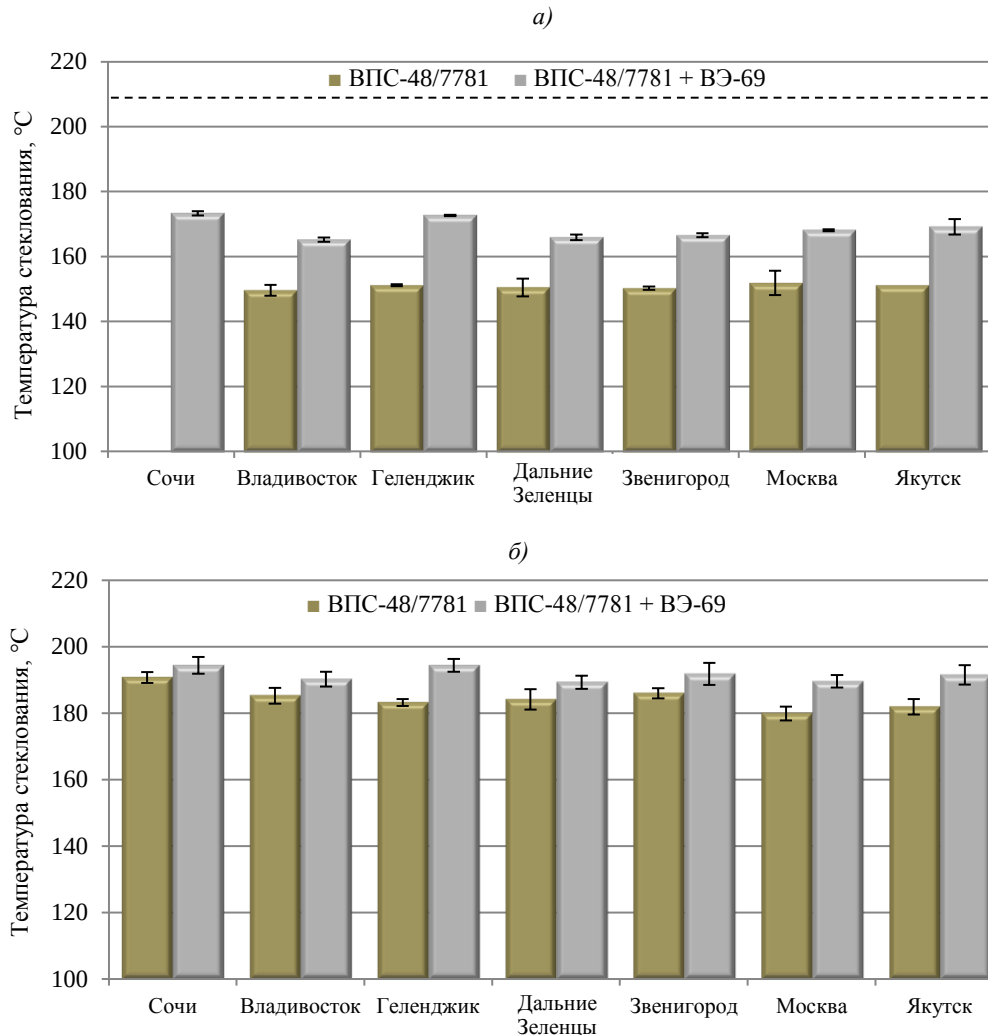


Рис. 7. Температуры стеклования в зависимости от зон экспозиции стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием на основе эмали ВЭ-69 и без него в исходном (а) и высушенном состоянии (б)

На рис. 8 видно, что в большинстве прошедших экспозицию образцов из стеклопластика ВПС-48/7781 без покрытия содержание влаги выше, чем у образцов с покрытием на основе эмали ВЭ-69. Таким образом, при экспозиции в большинстве климатических зон проявляется барьерный эффект, создаваемый покрытием на основе эмали ВЭ-69.

Различия между значениями, полученными после экспозиции в Дальних Зеленцах, не выходят за рамки погрешности измерения. В таблице показано, что для указанной климатической зоны характерна минимальная из рассмотренных доз суммарной годовой солнечной радиации. Следовательно, можно предположить, что низкая солнечная активность приводит к меньшему уносу полимера и, как следствие, к меньшему оголению стекловолокна, способствующему проникновению влаги в материал за счет капиллярного эффекта и других физико-химических процессов.

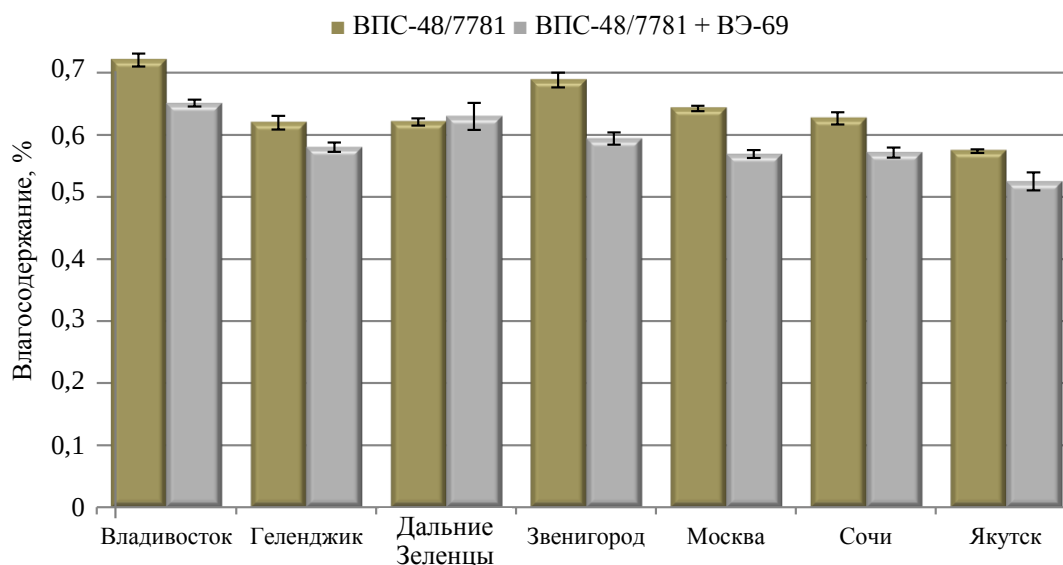


Рис. 8. Влагосодержание в зависимости от зон экспозиции стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием на основе эмали ВЭ-69 и без него

На рис. 9 представлены зависимости температур стеклования от влагосодержания в исследованных образцах стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием на основе эмали ВЭ-69 и без него. Видно, что различия между температурами стеклования, полученными для образцов стеклопластика без покрытия, экспонированных в различных климатических зонах, сопоставимы с погрешностью методов определения температуры стеклования и влагосодержания, а также с разницей этих параметров у параллельных образцов в рамках одной серии.

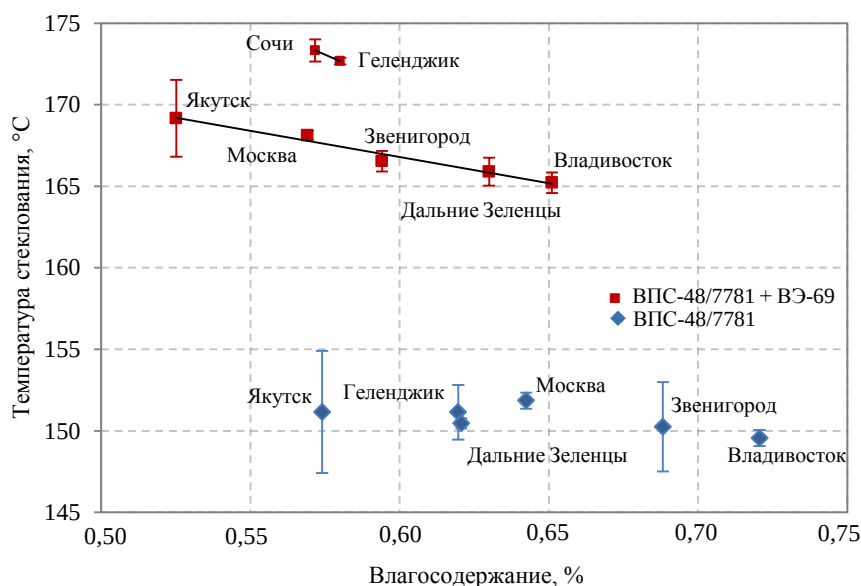


Рис. 9. Температуры стеклования в зависимости от влагосодержания образцов в различных зонах экспозиции стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием на основе эмали ВЭ-69 и без него

Для образцов из стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием на основе эмали ВЭ-69 можно наблюдать снижение температуры стеклования с повышением влагосодержания в ряду мест экспозиции Якутск–Москва–Звенигород–Дальние Зеленцы. Выпадение результатов для Сочи и Геленджика из общего ряда обусловлено наличием на

соответствующих графиках термомеханических кривых для модуля потерь (E'') одного пика вместо сдвоенного пика, как в остальных случаях (рис. 6). Применение одинаковой математической обработки (с целью получения одного центрального максимума) пиков гауссовской формы и сдвоенных пиков (с наложением одного пика на другой) не представляется возможным. Поэтому для определения температур стеклования применяли два разных подхода (описанных в методике проведения эксперимента), что привело к эффекту смещения точек α -перехода, характерных для Сочи и Геленджика, в область более высоких температур. Однако для выпавших точек общий характер зависимости к снижению температуры стеклования с повышением влагосодержания повторяется.

Таким образом, значительное снижение прочности при сжатии и изгибе образцов из стеклопластика ВПС-48/7781 без покрытия коррелирует с увеличением температуры области перехода полимерной матрицы на основе связующего ВСЭ-1212 в высокоэластичное состояние. Сохранение прочности у образцов с покрытием на основе эмали ВЭ-69 соотносится с сохранением зоны α -перехода в высокотемпературной области полимера, что свидетельствует о влиянии влаги на снижение температуры стеклования, а следовательно, и прочностных характеристик материала. Аналогичный эффект отмечен авторами работы [17], в которой при проведении термовлажностного старения утверждается наличие взаимосвязи снижения уровня прочности стеклопластика ВПС-48/7781 с количеством поглощенной в процессе экспозиции влаги. В то же время результаты исследования влияния различных режимов температурного старения стеклопластика ВПС-48/7781 не выявили статистически значимых различий в значениях прочности данного ПКМ после старения как при температуре 120 °С, так и при 200 °С для различной экспозиции [18]. Это свидетельствует об эффекте синергии влияния влаги и температуры на пластификацию и деструкцию полимерной матрицы исследованного стеклопластика, что также подтверждается результатами работы [19], в которой отмечено ускорение релаксационных процессов в условиях теплого влажного климата Флориды по сравнению с теплым сухим климатом Аризоны, приводящее к снижению прочности при межслойном сдвиге. В работе [20] также сделаны выводы об эффекте синергии влияния термовлажностного фактора и УФ-излучения на состояние ПКМ (в том числе стеклопластика ВПС-48/7781) как о неэквивалентности воздействия последовательного и одновременного воздействия этих факторов. Нельзя также исключать вероятность взаимного влияния и других климатических факторов (колебания температуры, количество переходов через ноль градусов и др., количество осадков) друг на друга. В таком случае построение модели состояния ПКМ как суммы отдельных эффектов влияния климатических факторов, снижающих первоначальные характеристики материала на определенную величину, затрудняется синергией (или, наоборот, нивелированием) эффектов между собой. В перспективе возможность прогнозирования свойств ПКМ на основании метеорологической статистики в той или иной зоне экспозиции может быть обеспечена изучением многофакторного воздействия на материал совокупности возможных условий с установлением характера их взаимного влияния друг на друга.

Из представленных результатов можно сделать вывод, что система покрытия с фторполиуретановой эмалью ВЭ-69 эффективно предохраняет стеклопластик ВПС-48/7781 от неограниченного проникновения влаги и пластификации полимерной матрицы на основе связующего ВСЭ-1212, что положительно сказывается на его прочности при экспозиции в течение 3 лет в различных климатических зонах. Кроме того, в сериях образцов, экспонированных в Сочи и Геленджике, содержание влаги находится на среднем уровне (рис. 8), а на термомеханической кривой имеется сдвоенный пик в соответствующей покрытию области, а также несдвоенный пик в соответствующей полимерной матрице области. Принимая во внимание указанные наблюдения можно заключить, что влага в образцах с покрытием в случае теплого климата Сочи и Геленджика концентрируется в самом покрытии, оставляя полимерную матрицу стеклопластика ВПС-48/7781 минимально подверженной пластификации.

Заключения

При исследовании образцов с покрытием, экспонированных в различных климатических зонах, наблюдается обратно пропорциональная зависимость между температурой стеклования и содержанием влаги.

Барьерный эффект, создаваемый покрытием на основе эмали ВЭ-69, способствует сохранению прочности образцов стеклопластика ВПС-48/7781 на протяжении срока экспозиции на уровне первоначальной прочности, т. е. до климатических испытаний.

Уменьшая проникновение влаги в стеклопластик ВПС-48/7781, покрытие на основе эмали ВЭ-69 предотвращает снижение температуры стеклования полимерной матрицы при экспонировании в различных климатических зонах.

Влага в образцах с покрытием в случае теплого климата Сочи и Геленджика концентрируется в самом покрытии, оставляя полимерную составляющую стеклопластика ВПС-48/7781 в меньшей степени подверженной ее воздействию.

Список источников

1. Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-29-37.
2. Ткачук А.И., Гуревич Я.М., Гусева М.А., Мишуров К.С. Технологические и эксплуатационные характеристики и области применения эпоксидного связующего ВСЭ-1212, перерабатываемого по препреговой технологии // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 4. С. 29–34.
3. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
4. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 29.06.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
5. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. I. Оценка влияния значимых факторов воздействия // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 12. С. 7–16. DOI: 10.31044/1814-4632-2019-12-7-16.
6. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. II. Развитие методов исследования ранних стадий старения // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 1. С. 15–21. DOI: 10.31044/1814-4632-2020-1-15-21.
7. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // Труды ВИАМ. 2016. № 6 (42). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-11-11.
8. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
9. Каблов Е.Н., Сагомонова В.А., Сорокин А.Е., Целикин В.В., Гуляев А.И. Исследование структуры и свойств полимерного композиционного материала с интегрированным вибропоглощающим слоем // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. № 3. С. 2–9. DOI: 10.31044/1994-6260-2020-0-3-2-9.
10. Осадчий Н.В., Малышев В.А., Шепель В.Т. Исследование деформации пятислойной балки с податливым на сдвиг заполнителем при нагружении сосредоточенной силой // Деформация и разрушение материалов. 2018. № 7. С. 11–16.
11. Раскутин А.Е. Конструкционные углепластики на основе новых связующих расплавного типа и тканей Porcher // Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 5. Ст. 01. URL: <http://materialsnews.ru> (дата обращения: 08.07.2022).
12. Гуляев А.И., Яковлев Н.О., Крылов В.Д., Шуртаков С.В. Микромеханика разрушения стеклопластиков при расслоении по модам I и II // Материаловедение. 2016. № 2. С. 13–22.

13. Гуляев А.И., Яковлев Н.О., Крылов В.Д., Лашов О.А. Применение фрактографического анализа при исследовании межслоевого разрушения ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 3 (48). С. 65–73. DOI: 10.18577/9140-2071-2017-0-3-65-73.
14. Семенова Л.В., Нефедов Н.И. Технология восстановления систем ЛКП с полиуретановыми эмалями для эксплуатируемых изделий АТ после удаления старых ЛКП // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № S3. С. 47–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-47-50.
15. Нефедов Н.И. Вопросы импортозамещения в лакокрасочной отрасли // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2015. № 8. С. 25–28.
16. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // *Труды ВИАМ*. 2021. № 5 (99). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.
17. Вавилова М.И., Соколов И.И., Ахмадиева К.Р., Ямщикова Г.А. Полимерные композиционные материалы с низкой пористостью, получаемые по технологии пропитки пленочным связующим // *Вопросы материаловедения*. 2017. № 1 (89). С. 140–146. DOI: 10.22349/1994-6716-2017-89-1-140-146.
18. Лобанов Д.С., Зубова Е.М. Влияние температурного старения на механическое поведение конструкционного стеклопластика при межслоевом сдвиге // *Сб. тр. XXXI Междунар. инновационная конф. молодых ученых и студентов по проблемам машиноведения*. М.: Ин-т машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, 2020. С. 779–782.
19. Николаев Е.В., Павлов М.Р., Андреева Н.П., Славин А.В., Скирта А.А. Исследование процессов старения полимерных композиционных материалов в натуральных условиях тропического климата Северной Америки // *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2018. № 3–4 (30). Ст. 8. URL: <http://materialsnews.ru> (дата обращения: 08.07.2022).
20. Старцев О.В., Лебедев М.П., Кычкин А.К. Старение полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата // *Известия Алтайского государственного университета*. 2020. № 1 (111). С. 41–51. DOI: 10.14258/izvasu(2020)1-06.

Reference

1. Doriomedov M.S. Russian and world market of polymer composites (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 29, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-67-29-37.
2. Tkachuk A.I., Gurevich Ya.M., Guseva M.A., Mishurov K.S. Technological and operational characteristics and applications of the epoxy binder VSE-1212, processed by prepreg technology. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2018, no. 4, pp. 29–34.
3. Laptev A.B., Nikolayev E.V., Korpachkov E.D. Thermodynamic characteristics of aging of polymeric composite materials under conditions of real exploitation. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
4. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 29, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
5. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of polymer composite materials for aviation purposes. I. Evaluation of the influence of significant factors of influence. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2019, no. 12, pp. 7–16. DOI: 10.31044/1814-4632-2019-12-7-16.
6. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of polymer composite materials for aviation purposes. II. Development of methods for studying the early stages of aging. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2020, no. 1, pp. 15–21. DOI: 10.31044/1814-4632-2020-1-15-21.
7. Nikolaev E.V., Barbotko S.L., Andreeva N.P., Pavlov M.R., Grashchenkov D.V. Complex research of influence of climatic and operational factors on new generation epoxy binding and polymeric composite materials on its basis. Part 4. Natural climatic tests of polymeric composite materials on the basis of epoxy matrix. *Trudy VIAM*, 2016, no. 6, paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 29, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-11-11.
8. Gunyaeva A.G., Sidorina A.I., Kurnosov A.O., Klimenko O.N. Polymeric composite materials of new generation on the basis of binder VSE-1212 and the filling agents alternative to ones of Porcher Ind. and Toho Tenax. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3 (52), pp. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.

9. Kablov E.N., Sagomonova V.A., Sorokin A.E., Tselikin V.V., Gulyaev A.I. Investigation of the structure and properties of a polymer composite material with an integrated vibration-absorbing layer. Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik, 2020, no. 3, pp. 2–9. DOI: 10.31044/1994-6260-2020-0-3-2-9.
10. Osadchiy N.V., Malyshev V.A., Shepel V.T. Investigation of the deformation of a five-layer beam with a shear-compliant filler under concentrated force loading. Deformatsiya i razrusheniye materialov, 2018, no. 7, pp. 11–16.
11. Raskutin A.E. Structural carbon plastics based on new melt-type binders and Porcher fabrics. Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika, 2013, no. 5, art. 01. Available at: <http://materialsnews.ru> (date of access: 07/08/2022).
12. Gulyaev A.I., Yakovlev N.O., Krylov V.D., Shurtakov S.V. Fracture micromechanics of glass-reinforced plastics during delamination by modes I and II. Materialovedenie, 2016, no. 2, pp. 13–22.
13. Gulyaev A.I., Yakovlev N.O., Krylov V.D., Lashov O.A. Application of fractographic analysis in the study of interlayer fracture of PCM. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2017, no. 3 (48), pp. 65–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-65-73.
14. Semyonova L.V., Nefyodov N.I. Recovery technology for PWC systems with polyurethane enamel for the operating aviation articles after wornout PLC removal. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2014, no. S3, pp. 47–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-47-50.
15. Nefedov N.I. Issues of import substitution in the paint and varnish industry. All materials. Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik, 2015, no. 8, pp. 25–28.
16. Startsev V.O., Slavin A.V. Carbon and glass reinforced polymer based on solvent-free binders resistance to the impact of a moderate cold and moderate warm climate. Trudy VIAM, 2021, no. 5 (99), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 29, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.
17. Vavilova M.I., Sokolov I.I., Akhmadieva K.R., Yamschikova G.A. Polymer composite materials with low porosity obtained by the technology of impregnation with a film binder. Voprosy materialovedeniya, 2017, no. 1 (89), pp. 140–146. DOI: 10.22349/1994-6716-2017-89-1-140-146.
18. Lobanov D.S., Zubova E.M. Influence of temperature aging on the mechanical behavior of structural fiberglass during interlaminar shear. Works of XXXI Intern. innovative conf. young scientists and students on problems of mechanical engineering. Moscow: Blagonravov Institute of Mechanical Engineering of RAS, 2020, pp. 779–782.
19. Nikolaev E.V., Pavlov M.R., Andreeva N.P., Slavin A.V., Skirta A.A. Investigation of the aging processes of polymer composite materials in natural conditions of the tropical climate of North America. Novosti materialovedeniya. Science and technology, 2018, no. 3–4 (30), art. 8. Available at: <http://materialsnews.ru> (accessed: July 08, 2022).
20. Startsev O.V., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Aging of polymeric composite materials in conditions of extremely cold climate. Izvestiya Altayskogo gosudarstvennogo universiteta, 2020, no. 1 (111), pp. 41–51. DOI: 10.14258/izvasu(2020)1-06.

Информация об авторах

Велигодский Илья Михайлович, инженер 1 категории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Коваль Татьяна Васильевна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Курносков Артем Олегович, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мараховский Петр Сергеевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ilya M. Veligodskiy, First Category Engineer, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Artem O. Kurnosov, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Petr S. Marakhovskiy, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 18.08.2022.
The article was submitted 18.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 18.08.2022.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



1945



1982



2002



2007



2012



2017

НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



- Реализует полный инновационный цикл – от фундаментальных и прикладных исследований до создания высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску материалов нового поколения, полуфабрикатов и уникального технологического оборудования.
- Разрабатывает и поставляет широкую номенклатуру металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов и средств защиты от коррозионных поражений и биоповреждений с возможностью осуществления поставки продукции под контролем ВП МО РФ.

На основании одобренного Президентом Российской Федерации В.В. Путиным принципа создания отрасли малотоннажных производств в материаловедческих НИИ и ГНЦ в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ создано:

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

- Включает 19 комплексов уникальной стендовой и испытательной базы.
- Проводит более 1000 исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, Росаккредитацией, Российским морским регистром судоходства, Филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России, признан компанией Snecma группы SAFRAN.
- Включен в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC.



национальная
система
аккредитации
инфраструктура
доверия



SAFRAN
Snecma



ATLAS
MATERIAL TESTING SOLUTIONS

ptp.

Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

Геленджикский центр климатических
испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова –
НИЦ «Курчатовский институт»



Единственный в России соответствующий международным
стандартам центр климатических испытаний материалов,
средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений
при одновременном воздействии нагрузок и коррозионной среды.

Воскресенский экспериментально-технологический
центр по специальным материалам ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство бериллийсодержащих
сплавов, полимерных связующих, препрегов, материалов
для безэховых камер.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

на правах рекламы



МОДИФИКАТОР АЛЮМИНАТ КОБАЛЬТА МАРОК АК-1, АК-2, АК-3 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕГЛАМЕНТИРОВАННОЙ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ МАКРОСТРУКТУРЫ ОТЛИВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

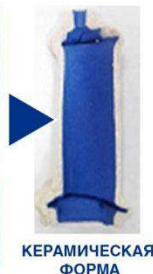
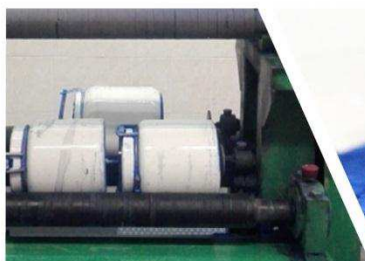


**СОДЕРЖАНИЕ СВОБОДНОГО КОБАЛЬТА
В МОДИФИКАТОРЕ – МЕНЕЕ 2%,
ЧТО ПОЗВОЛЯЕТ ИСКЛЮЧИТЬ
ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
С РАСПЛАВЛЕННЫМ МЕТАЛЛОМ
И ПОЛУЧИТЬ ОТЛИВКУ БЕЗ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ.**

При производстве алюмината кобальта марок АК-1, АК-2, АК-3 используются исходные материалы с низким содержанием щелочных металлов, что приводит к увеличению живучести суспензии при изготовлении керамических оболочковых форм.

Производственные мощности

3 000 кг алюмината кобальта
в год



КЕРАМИЧЕСКАЯ
ФОРМА



Лопатка, полученная
без модификатора
(А)
и с модификатором
(Б)

Показатели	Значения показателей алюмината кобальта марки		
	АК-1	АК-2	АК-3
Содержание свободного кобальта, %	<2	<2	<2
Удельная поверхность, см ² /г	4500–6500	8000–10000	10000–12000

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КОБАЛЬТА ОБЕСПЕЧИВАЕТ:

- повышение плотности;
- снижение ликвационной неоднородности;
- измельчение макрозерна и фрагментов микроструктуры металла отливок.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ppf; www.viam.ru



АЛЮМИНИЕВЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ СПЛАВЫ



**РАЗРАБОТКА НОВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ
ДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВОВ
И ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ НИХ, СЛОИСТЫХ
АЛЮМОСТЕКЛОПЛАСТИКОВ (СИАЛ)**



Сопровождение промышленного производства, решение научных и технических задач в области материаловедения алюминиевых сплавов.

**Термическая обработка полуфабрикатов
и деталей из алюминиевых сплавов**

до 30 000 кг заготовок деталей
в год

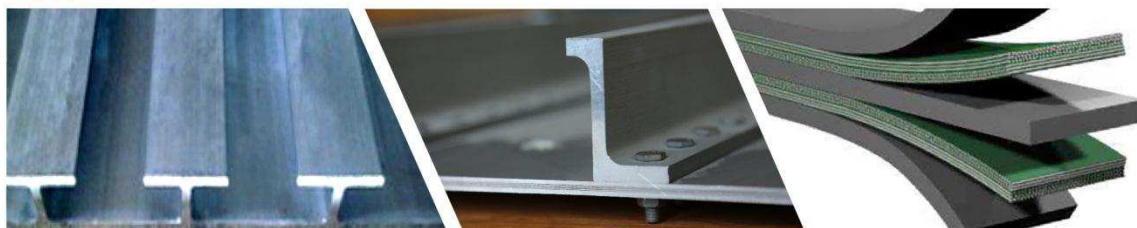
**Металлографический анализ структуры
алюминиевых сплавов**

300 шт. образцов
в год

Полуфабрикаты из новых алюминиевых деформируемых сплавов



Гибридные материалы на основе листов алюминия



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку и технологическое сопровождение производства алюминиевых деформируемых сплавов и слоистых алюмо-стеклопластиков (СИАЛ);
- проведение работ по выявлению причин разрушения изделий и производственного брака полуфабрикатов из алюминиевых деформируемых сплавов;
- проведение термической обработки алюминиевых сплавов.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pф; www.viam.ru



ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ



**ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ВЫСОКОМ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ УРОВНЕ**



**Производственные
мощности:**

30 000 м² углеродных тканей
в год

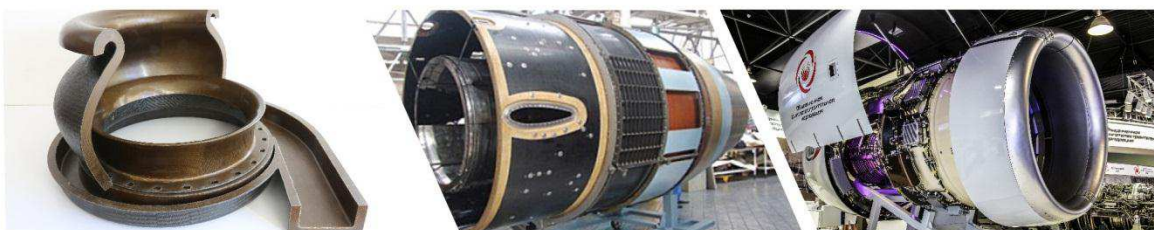
9 пропиточных линий

80 000 м² препрегов
в год

90 000 кг связующих
в год



В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны углепластики, стеклопластики и органоластики с рабочей температурой от -60 до +350°C.



Разработанные материалы применяются в различных изделиях авиационного назначения.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- углеродные ткани – ВТкУ-2.200, ВТкУ-2.280, ВТкУ-2.200Т, ВТкУ-3;
- углепластики – ВКУ-39/ВТкУ-2.200, ВКУ-39/ВТкУ-2.280, ВКУ-29/ВТкУ-3, ВКУ-28/SYT55(S), ВКУ-25/SYT49S, ВКУ-30K.UMT49, ВКУ-30K.SYT49(S), ВКУ-57, ВКУ-45Ж/UMT-12K.ОЖН, ВКУ-45/UMT-3K.PTH, ВСП-3М/SYT55(S)-12K, ВСП-3М/ВТкУ-2.280, КМУ-11-М-2.200, ВКУ-38ТР, ВКУ-38ЖН;
- стеклопластики – ВПС-48/7781, ВПС-48/120, серия КМКС-2м. и КМКС-4, ВПС-53/120, ВПС-53/Т-25, ВСП-3М/Т-25, ВПС-31, ВПС-47/7781, ВПС-59/290, ВПС-42П/Т-64, ВПС-39П, СТ-69Н;
- органоластики – Органит 11ТЛ, Органит 12Т(М), ВКО-20, ВКО-2ТБ, Оргалон АФ-1М;
- гибридные материалы – ВКГ-5, ВСП-3М/РВМПН-10-400/SYT45-3К.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pф; www.viam.ru



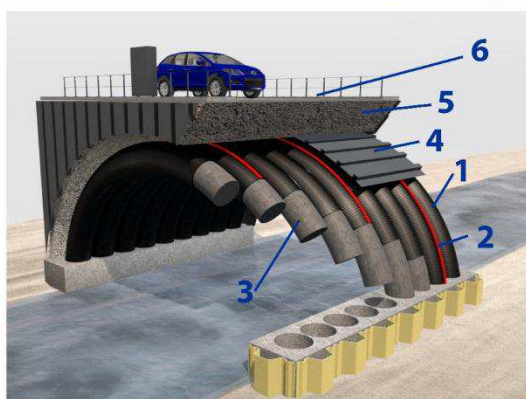
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА И ЭЛЕКТРОТЕХНИКИ



РАЗРАБОТАНЫ И РЕАЛИЗОВАНЫ
В КОНСТРУКЦИЯХ ПОЛИМЕРНЫЕ
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ГРАЖДАНСКИХ ОТРАСЛЕЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ



БЫСТРОВОЗВОДИМЫЙ МОСТ



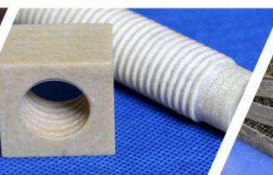
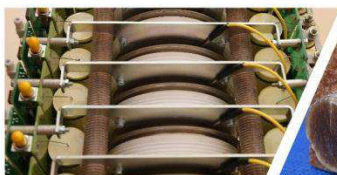
- 1 – арочные элементы (углепластик ВКУ-51);
- 2 – датчики контроля напряженно-деформированного состояния на базе информкомпозитов;
- 3 – бетон;
- 4 – профнастил (стеклопластик ВПС-58);
- 5 – песчано-гравийная смесь;
- 6 – дорожное покрытие.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- углеродные ткани – ВТКУ-2.200, ВТКУ-2.280, ВТКУ-2.200Т, ВТКУ-3;
- строительство быстровозводимых мостов с применением арочных оболочек из углепластика и листов профилированного настила до 20 м в соответствии с проектной документацией на мост «под ключ»;
- систему мониторинга мостового сооружения «под ключ» (ТУ26.51-014-07545412-2017) для отслеживания нагружения в режиме «реального времени»;
- лицензию на изготовление связующего ВСВ-43, арочных элементов из ВКУ-51, профнастила из ВПС-58;
- системы мониторинга.

ПКМ ДЛЯ СИЛОВЫХ СБОРОК



ПРЕИМУЩЕСТВА ИЗДЕЛИЙ:

- класс горючести – труднотгорающие;
- водопоглощение 0,1%;
- высокая стойкость к агрессивным средам и коррозии.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- эпоксидное связующее ВСЭ-39 (пултрузия/инфузия);
- опорные плиты;
- стеклопластик ВПС-61;
- углепластик ВКУ-49;

МАССА ИЗДЕЛИЯ
СНИЖЕНА НА

35%
(С 80 ДО 50 КГ)

- электроизолирующие стяжки.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ppf; www.viam.ru



ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ



ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ, РЕЗИН
И ПОЛИМЕРНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ
И ОГНЕЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.
ВЕДЕТСЯ РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУР
ДАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

Производственные
мощности

3 000 кг

полисульфидных
герметиков
в год

10 000 кг

фторсилоксановых
герметиков
в год

20 000 кг

силоксановых
герметиков
в год

15 000 кг

полимерных теплозащитных
и огнезащитных материалов
в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- тиоколовые герметики: ВЭР-1, ВИТЭФ-1Б, ВИТЭФ-2НТ, ВТК-1-29, ВГМ-Л, ВГМ-Л-3;
- силоксановые герметики: ВИКСИНТ КТМ, Пенoгерметик ВПГ-300М, ВИКСИНТ У-20-92, ВИКСИНТ У-20-99;
- фторсилоксановые герметики: ВГФ-1, ВГФ-2, ВГФ-2М, ВГФ-8, УФ-7-21;
- полимерные теплозащитные и огнезащитные материалы: ВЗО-9, ВЗО-9Х, ВОЗП-4, ВШ-РС-1, ВШ-4, ТЗР-5М, ВТИ-3, 1-ВШ, ВШ-27Ф;
- теплоаккумулирующие материалы: В-ТАМ-50, ВТА-55, В-ТАМ-80, В-ТАМ-130;
- резина: ВР-38М, ВР-42;
- профилактические составы: ВИПС-1.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09 на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ppf; www.viam.ru



ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ



ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
СОВРЕМЕННЫХ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ



Производственные
мощности

до 5 000 кг

литьевых
термопластов
в год

5 000 м²

тканепленочных
материалов
в год

500 кг

вибропоглощающих
материалов
в год

750 м²

акустических
материалов
в год

200 кг

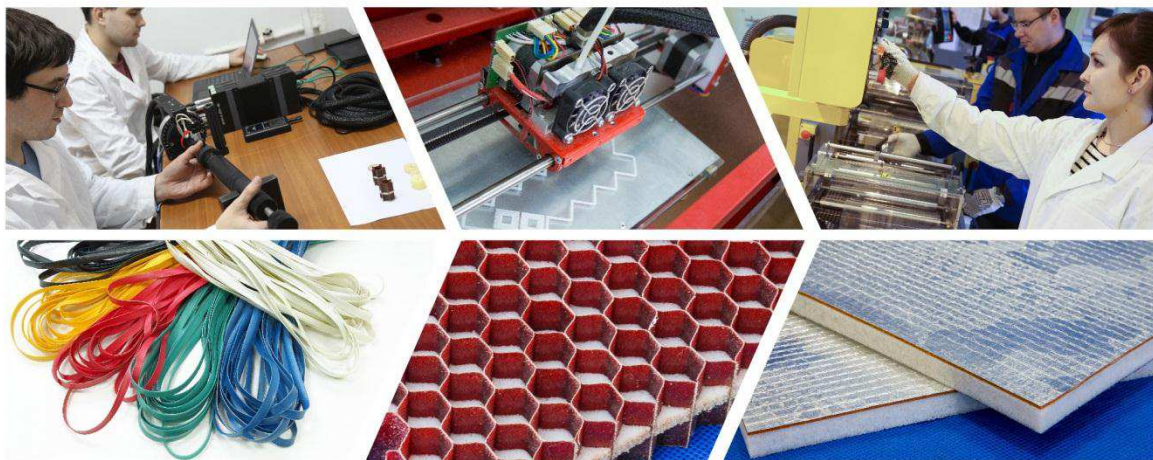
термопластичных
композиций для 3D-печати
в год

2 250 м²

СПП покрытия
в год

до 5 000 кг

полировочных
и шлифовальных паст
в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- литьевые термопласты и термоэластопласты марок ПК-М-2, ВТП 1-Л, ВТП-5, ВТП-7, ПА-12-Л, ВТЭП 3-Л;
- термопластичные ПКМ марок КТМС-1П, ВПС-38Т, КТМУ-1, ВКУ-43, ВКУ-44;
- термопластичные композиции для 3D-печати;
- полировочная паста ВИАМ-3;
- шлифовальная паста М-20;
- вибропоглощающие материалы марок ВТП-1В, ВТП-2В, ВТП-3В;
- акустические материалы марок ВЗМК-1, ВТИ-26;
- тканепленочные материалы марок ВРТ 9, ВРТ 10, ВРТ 11, ВРТ 12.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09 на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ppf; www.viam.ru



ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР



КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КВАЛИФИКАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУФАБРИКАТОВ И ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ



Испытательный центр
НИЦ «Курчатовский
институт» – ВИАМ
включает в себя:

>700 единиц испытательного
оборудования

>1000 видов исследований
и испытаний

>400 единиц исследовательского
оборудования



Испытательный центр аккредитован Федеральным агентством
воздушного транспорта (Росавиация) в качестве технически
компетентного испытательного центра



Московский и Геленджикский центры климатических
испытаний НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ
включены в международную сеть станций климатических
испытаний Atlas Material Testing Technology LLC

Испытательный центр имеет аттестат аккредитации группы
компаний Safran, подтверждающий соответствие процедурам
GRP-0087 «Перечень требований к поставщикам Safran,
участвующим в производстве продукции группы»
и GRM-0123 «Руководство для поставщиков»



Техническая компетенция Испытательного центра признана
Российским морским регистром судоходства

Испытательный центр аттестован филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России в качестве испытательного подразделения, соответствующего требованиям
к технической компетентности и независимости, предъявляемым в руководящем документе РД В 319.02.70-08
«Аппаратура, приборы, устройства военного назначения. Требования к испытательным подразделениям и порядок их аттестации»
(включая ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»)

ИЦ ПРЕДЛАГАЕТ:

- физико-механические испытания;
- спектральные, химико-аналитические исследования;
- разработку и поставку стандартных образцов материалов;
- исследования теплофизических свойств;
- исследования методами неразрушающего контроля;
- исследования на климатическую, микробиологическую стойкость и пожаробезопасность;
- металлофизические исследования.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pf; www.viam.ru; isp.viam.ru

ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

1. Рукопись предоставляется в Редакционно-издательский отдел НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на бумажном и электронном носителях (программное обеспечение не ниже Windows'2003).

2. На рукопись должно быть оформлено Экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

3. Рукопись должна быть подписана всеми авторами статьи.

4. К каждой рукописи на отдельной странице на русском и английском языках предоставляется реферат (объемом 500–600 знаков, включая пробелы), в котором кратко излагается основное содержание работы, и ключевые слова.

5. Фамилии авторов и название статьи должны иметь перевод на английский язык.

6. К рукописи должен быть приложен список авторов с указанием фамилии, имени, отчества (полностью), должности, номера телефона и адреса электронной почты.

7. Рекомендуются следующая структура рукописи:

- заголовок статьи;
- сведения об авторах;
- реферат;
- ключевые слова;
- введение;
- материалы и методы;
- результаты;
- обсуждение и заключения;
- благодарности (при необходимости);
- список литературы.

8. Рекомендуемый объем рукописи от – 15 000 до 30 000 знаков, включая пробелы.

9. Основные технические параметры рукописи:

- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта – 12;
- интервал – 1,5;
- поля: верхнее – 2; нижнее – 2,5; левое – 2,5; правое – 2,5;
- автоматическая расстановка переносов;
- набор формул в Microsoft Equation 3.0;
- штриховые рисунки должны быть выполнены в программе Microsoft Power Point или Microsoft Excel. На каждый рисунок должна быть ссылка в тексте;
- микроструктуры, фотографии приборов, оборудования должны быть представлены в электронном виде в программе Photoshop JPEG;
- размер иллюстраций не должен превышать формат A4;
- таблицы должны быть выполнены в программе Microsoft Word, пронумерованы и иметь тематические заголовки. На каждую таблицу должна быть ссылка в тексте;
- единицы измерения физических величин должны быть приведены в системе СИ.

10. Форма подачи рукописи:

- текст на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом;
- пронумерованные рисунки на бумажном носителе и в электронном виде отдельными файлами;
- пронумерованные подписи к рисункам на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом.

11. Список литературы, завершающий рукопись, должен быть тщательно выверен и унифицирован в соответствии с ГОСТ 7.0.5–2008.

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

Последовательность ссылок в тексте должна строго соответствовать последовательности приведенного списка литературы.

Ссылки на неопубликованные работы (отчеты научно-исследовательских учреждений и заводов, стандарты предприятия и т. п.) не допускаются.

Допускается не более одной ссылки на работы, принятые к печати, с указанием номера издания, в котором планируется публикация.

Соблюдение данных правил облегчает работу научного редактора, рецензента и редактора, ускоряет подготовку статьи к печати.

По рекомендации научного редактора или рецензента статья может быть направлена авторам на доработку. После доработки авторы должны представить в редакцию первоначальный и доработанный варианты статьи с ответами на все вопросы и замечания научного редактора или рецензента.

Статья, находящаяся на доработке у авторов более одного месяца, рассматривается и принимается к публикации как вновь поступившая.

ТРУДЫ ВИАМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09
E-mail: admin@viam.ru
www.ВИАМ.РФ; www.viam.ru