

№4
(110)
2022

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 4 (110) апрель 2022

Учредитель периодического издания:

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор:

Каблов Е.Н. академик РАН, профессор (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

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)
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)
Петрова А.П.	докт. техн. наук, профессор (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
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

CONTENTS

Жаропрочные сплавы и стали

Базылева О.А., Карашаев М.М., Шестаков А.В., Дмитриев Н.С. Структура монокристаллического интерметаллического сплава на основе соединения Ni_3Al после деформационно-термической обработки

Капитаненко Д.В., Моисеев Н.В., Баженов А.Р., Гладков Ю.А. Разработка с применением компьютерного моделирования технологии изотермической штамповки на воздухе заготовок дисков турбокомпрессоров

Полимерные материалы

Хрульков И.А., Гуляев И.Н., Мишкин С.И. Особенности резки полимерных композиционных материалов алмазными кругами (обзор)

Композиционные материалы

Луценко А.Н., Ефимочкин И.Ю., Моисеева Н.С. Исследование закономерности формирования структуры металлического композиционного материала на основе молибдена после высокотемпературного воздействия

Степанова Е.В., Максимов В.Г., Ивахненко Ю.А. Изменения структуры оксидных керамических волокон при воздействии высокотемпературных нагревов

Мишуров К.С., Паярель С.М., Курносов А.О., Боков В.В. Физико-механические свойства сферопластика марки ВПЗ-24 с температурой эксплуатации до 320 °С

Heat-resistant alloys and steels

Bazyleva O.A., Karashaev M.M., Shestakov A.V., Dmitriev N.S. Structure of a single crystalline intermetallic alloy based on Ni_3Al after deformation-heat treatment

Kapitanenko D.V., Moiseev N.V., Bazhenov A.R., Gladkov Yu.A. Development of the isothermal deformation on air technology of production turbocharger disks using computer modeling

Polymer materials

Khrulkov I.A., Gulyaev I.N., Mishkin S.I. Features of cutting polymer composite materials with diamond wheels (review)

Composite materials

Lutsenko A.N., Efimochkin I.Yu., Moiseeva N.S. Study mechanism of creation structure on composite material based on molybdenum after high-temperature influence

Stepanova E.V., Maksimov V.G., Ivakhnenko Yu.A. Changes in the structure of oxide ceramic fibers when exposed to high temperature heats

Mishurov K.S., Payarel S.M., Kurnosov A.O., Bokov V.V. Physical and mechanical properties of syntactic foam VPZ-24 with a maximum service temperature up to 320 °С

Сидорина А.И. Модификация поверхности углеродных армирующих наполнителей для полимерных композиционных материалов электрохимической обработкой (обзор)

61 Sidorina A.I. Modification of the surface of carbon reinforcing fillers for polymer composite materials by electrochemical treatment (review)

Беспалова Е.Е., Беляев А.А., Девин К.Л. Радиопоглощающие материалы пониженной плотности (обзор)

75 Bespalova E.E., Belyaev A.A., Devin K.L. Low density radio engineering materials (review)

Защитные и функциональные покрытия

Protective and functional coatings

Козлов И.А., Заварзин С.В., Фомина М.А., Куршев Е.В., Лавров Н.С. Влияние соотношения длительности анодного и катодного поляризирующих импульсов на свойства ПЭО-покрытия на сплаве МЛ5

84 Kozlov I.A., Zavarzin S.V., Fomina M.A., Kurshev E.V., Lavrov N.S. Influence of the ratio of the anodic and cathodic impulse active times on the properties of the plasma electrolytic coating on the ML5 alloy

Испытания материалов

Material tests

Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Николаев Е.В. Определение РЗМ в алюминиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

96 Karachevtsev F.N., Dvoretzky R.M., Nikolaev E.V. Determination of rare earth metals in aluminum alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma

Бузенков А.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Влияние содержания иттрия на свойства спеченных магнитов Nd-Dy-Y-Fe-Co-B

108 Buzenkov A.V., Valeev R.A., Piskorsky V.P., Morgunov R.B. The effect of the content of yttrium on the properties of the sintered Magnets Nd-Dy-Y-Fe-Co-B

Лаптев А.Б., Закирова Л.И., Загорских О.А., Павлов М.Р. Методы исследования процессов коррозионно-механического разрушения и наводороживания металлов (обзор). Часть 1. Исследование коррозионно-механического разрушения сталей

118 Laptev A.B., Zakirova L.I., Zagorskikh O.A., Pavlov M.R. Methods of investigation of the processes of corrosion-mechanical destruction and hydrogenation of metals (review). Part 1. Investigation of corrosion-mechanical destruction of steels

**Конференции
НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ**

**Conferences of
NRC «Kurchatov Institute» – VIAM**

Решение XIV Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТЕСТМАТ» по тематике «Физико-механические испытания, прочность и надежность современных конструкционных и функциональных материалов», посвященной 115-летию со дня рождения д.т.н., профессора Николая Митрофановича Скларова

131 The decision of the XIV All-Russian conference on tests and researches of properties of materials «TestMat» on the subject «Physical and mechanical tests, durability and reliability of modern functional materials», devoted to the 115th anniversary of Professor Nicolay M. Sklyarov, Dr. of Sc. (Tech.)

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-3-12

СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ Ni_3Al ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ*О.А. Базылева¹, М.М. Карашаев¹, А.В. Шестаков¹, Н.С. Дмитриев¹*

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

Аннотация. Рассмотрено исследование влияния деформационного воздействия и последующей термической обработки на структуру монокристаллических образцов из жаропрочного интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al . Показано, что при степени деформации (осадки в закрытом контейнере) $\leq 40\%$ не происходит образования трещин в структуре исследуемого материала. Последующий температурный отжиг после деформации способствует процессу рекристаллизации и образованию зеренной структуры в деформированных образцах из интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al .

Ключевые слова: интерметаллид, ВКНА/ВИН, Ni_3Al , деформация, термическая обработка, γ' -фаза

Для цитирования: Базылева О.А., Карашаев М.М., Шестаков А.В., Дмитриев Н.С. Структура монокристаллического интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al после деформационно-термической обработки // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-3-12.

Scientific article

STRUCTURE OF A SINGLE CRYSTALLINE INTERMETALLIC ALLOY BASED ON Ni_3Al AFTER DEFORMATOIN-HEAT TREATMENT*O.A. Bazyleva¹, M.M. Karashaev¹, A.V. Shestakov¹, N.S. Dmitriev¹*

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

Abstract. Examines the study of the effect of deformation and subsequent heat treatment on the structure of single-crystal samples from a heat-resistant intermetallic alloy based on the Ni_3Al compound. It is shown that at a degree of deformation (upsetting in a closed container) $\leq 40\%$, no cracks are formed in the structure of the material under study. Subsequent thermal annealing after deformation promotes the process of recrystallization and the formation of a grain structure in deformed samples of an intermetallic alloy based on the Ni_3Al compound.

Keywords: intermetallic compound, VKNA/VIN, Ni_3Al , deformation, heat treatment, γ' -phase

For citation: Bazyleva O.A., Karashaev M.M., Shestakov A.V., Dmitriev N.S. Structure of a single crystalline intermetallic alloy based on Ni_3Al after deformatoin-heat treatment. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-3-12.

Введение

Жаропрочные интерметаллидные сплавы на основе соединения Ni_3Al давно рассматривают в качестве конструкционных материалов для перспективных газотурбинных двигателей (ГТД) [1–5]. Материалы данного класса применяют в основном для статорных деталей или элементов камеры сгорания и жаровых труб. Однако известно, что в последнее время все чаще перед конструкторами авиационных ГТД встает вопрос о повышении температуры газа на входе в турбинную часть [6, 7]. В связи с этим в научно-технической литературе имеются сведения о перспективах применения сплавов интерметаллидного класса в качестве дисков ГТД, работоспособных в будущем до температур 850–900 °С [8, 9].

В настоящее время известно несколько попыток разработки дисковых материалов на основе интерметаллидных матриц в системе Ni–Al. Так, существует технология создания дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе соединения Ni_3Al , упрочненного дисперсными частицами оксидов в определенном количестве (с различной объемной долей), которые носят название ВКМ (ВИАМ Композиционный Материал). Технология получения полуфабрикатов из дисперсно-упрочненных композиционных материалов заключается в следующем: на начальном этапе методом вакуумной индукционной выплавки изготавливают литую прутковую (шихтовую) заготовку из интерметаллидного матричного сплава, которую затем методом атомизации расплава в потоке инертного газа (аргона) распыляют на гранулы сплава на основе соединения Ni_3Al . Методом плазменного химического осаждения получают смеси сложных оксидных соединений на основе тугоплавких металлов, которые служат упрочняющими частицами в конечном композиционном материале. Гранулы матрицы и частицы упрочнителя в определенном соотношении подвергают процессу механического легирования с последующим объединением в компактный монолит методами традиционной порошковой металлургии [10–13].

Существует также технология получения дисковых материалов системы Ni–Al–Co. Особенностью этой системы является широкий выбор конечных составляющих естественного композиционного материала на основе фаз γ , γ' и β . Сплавы данной системы получают по традиционной технологии деформации слитков, которая заключается в выплавке заготовок исходного состава и их последующей горячей деформации с промежуточными отжигами для придания структуре конечного материала необходимых механических свойств [14–19].

Таким образом, следует предположить, что одним из направлений создания новых конструкционных материалов будущего могут стать сплавы с матрицей на основе интерметаллидов, таких, например, как Ni_3Al . В настоящей работе ставилась задача исследования деформационного воздействия на интерметаллидный сплав на основе соединения Ni_3Al с целью создания на основе интерметаллидов конструкционных материалов для роторных деталей перспективных ГТД, работоспособных до температур 850–900 °С.

На рис. 1 представлены диаграмма состояния системы Ni–Al, а также структура сплава на основе соединения Ni_3Al (серия ВКНА/ВИН). Сплавы этой серии кристаллизуются в двухфазной области ($\gamma' + \gamma$) диаграммы состояния с преобладанием соединения Ni_3Al (γ' -фаза). Структура сплавов данного класса – дендритно-ячеистая, состоящая из смеси фаз $\gamma' + \gamma$, расположенных в осях дендритов; в междендритном пространстве преобладает эвтектическая γ' -фаза, образующаяся по реакции $L \rightarrow L + \gamma'$.

Цель работы – исследование технологичности литейных интерметаллидных сплавов на основе соединения Ni_3Al в процессе деформации, а также влияния степени деформации и последующей термической обработки на структуру монокристаллических образцов.

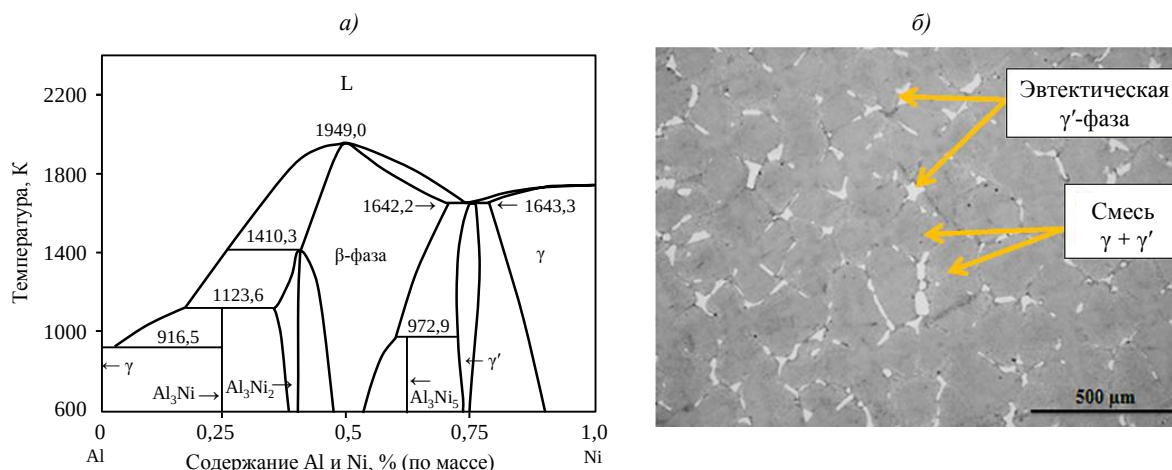


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ni–Al (а) и дендритно-ячеистая структура литейного интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al (б), полученного методом высокоградиентной направленной кристаллизации

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- получение монокристаллических отливок из жаропрочного интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al методом высокоградиентной направленной кристаллизации (ВГНК);
- определение критических точек полученного монокристалла (температуры ликвидус (L), солидус, полного растворения γ' -фазы эвтектического происхождения) методом дифференциального термического анализа (ДТА) для назначения режимов деформационной и последующей термической обработок исследуемых образцов;
- проведение деформационно-термического воздействия методом осадки цилиндрических образцов в контейнере с различной степенью деформации в диапазоне 20–60 %;
- проведение термической обработки для прохождения процесса рекристаллизации в деформированных образцах из интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al ;
- исследование структуры образцов на основе соединения Ni_3Al после деформационно-термического воздействия.

Материалы и методы

Для получения монокристаллических образцов из литейного интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al методом ВГНК использовали установку УВНС-5 с жидкометаллическим охладителем (олово) и компьютерной системой управления основными параметрами процесса направленной кристаллизации. Температура заливки металла составила $T_L + (180\text{--}200)^\circ\text{C}$, а температура формы: $T_L + (200\text{--}220)^\circ\text{C}$. Скорость кристаллизации при этом варьировалась в диапазоне 4–8 мм/мин. Диаметр полученных образцов составил 15 мм, высота 105 мм.

Следует отметить, что при исследовании влияния степени деформации на структуру интерметаллидного сплава предпочтение отдают монокристаллическим образцам (вместо поликристаллических) в связи с тем, что интерметаллидные материалы являются достаточно хрупкими, с низкой пластичностью при комнатной температуре. Поэтому при деформации образцов опирались на тот факт, что в структуре монокристаллических образцов всегда меньше границ, препятствующих движению дислокаций. Следовательно, их деформация будет не слишком затруднительной по сравнению с поликристаллическими образцами, полученными из того же сплава.

Критические точки исследуемых материалов определяли методом ДТА на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1. Диаметр образцов составил 5 мм, высота 1,5 мм.

Деформационную обработку образцов в виде осадки в закрытом контейнере проводили на вертикальном гидравлическом прессе с максимальным усилием 25 тс с различной степенью деформации в диапазоне 20–60 %. Диаметр образцов под деформацию составил 15 мм, высота 18 мм. Перед процессом осадки в закрытом контейнере образцы подвергали отжигу для снятия литейных напряжений в камерной печи фирмы «Сикрон».

Термическую обработку для прохождения процесса рекристаллизации в деформированных образцах выполняли в температурной области растворения эвтектической γ' -фазы на установке Nabertherm.

Исследование полученной после термической обработки структуры проводили на световом и растровом электронных микроскопах GX-52 и KSM-649DLV фирмы Olympus.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлена монокристаллическая отливка на основе соединения Ni_3Al , полученная методом ВГНК на установке УВНС-5. После получения отливки ее разрезали на образцы для дальнейших экспериментальных исследований. Часть образцов использовали для определения критических точек данного сплава (температуры солидус, ликвидус, полного растворения эвтектической γ' -фазы), а другую часть передали на участок деформации для проведения процессов осадки с различной степенью деформации в диапазоне 20–60 %.



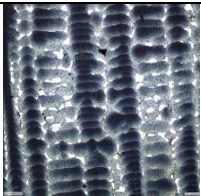
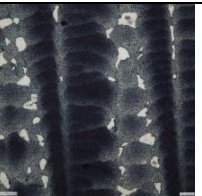
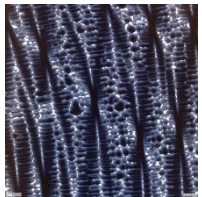
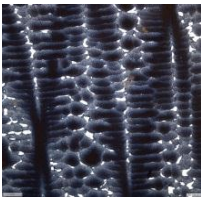
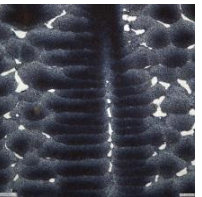
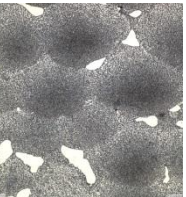
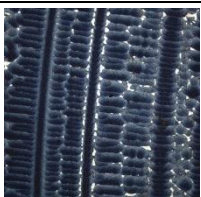
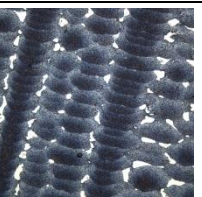
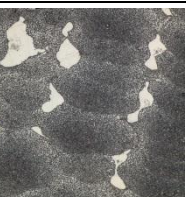
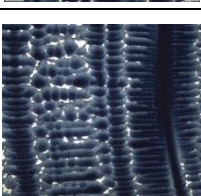
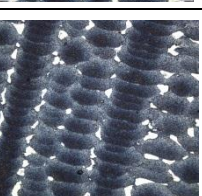
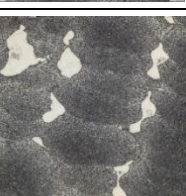
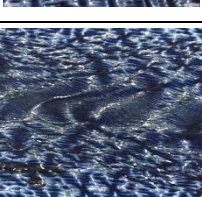
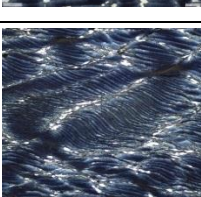
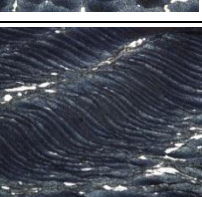
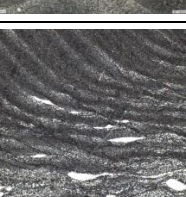
Рис. 2. Монокристаллическая отливка из литейного интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al , полученная на установке УВНС-5 методом высокоградиентной направленной кристаллизации

В работе [20] представлено исследование влияния температуры отжига на гомогенность интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al , а также результаты структурной и фазовой стабильности жаропрочного интерметаллидного сплава марки ВИН4М. Показано, что наибольший эффект растворения γ' -фазы эвтектического происхождения, влияющей на напряженное состояние сплава данного химического состава, наблюдают в температурном интервале 1310–1330 °С. В этой работе также определены критические точки материала после ВГНК. Поскольку материал для исследования влияния деформации и последующей термической обработки на структуру монокристаллических образцов на основе соединения Ni_3Al из той же партии, что и материал, исследуемый в указанной работе, принято решение взять за основу значения критических точек, опубликованных в работе [20]. Таким образом, максимальный эффект от растворения эвтектической γ' -фазы наблюдался в диапазоне температур 1310–1330 °С.

В табл. 1 представлены структуры образцов, полученных после горячей деформации в диапазоне 20–60 %. Осадку образцов из интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al проводили при скорости деформации ~ 40 мм/с после высокотемпературных выдержек.

Таблица 1

Структуры образцов из монокристаллического интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al , полученных при различной степени деформации

Степень деформации, %	Структура образцов при увеличении			
	×5	×10	×50	×100
20				
30				
40				
50				
60				

Анализ полученных результатов показал, что при деформации монокристаллических образцов в диапазоне 20–40 % не происходит образования трещин даже при неполном растворении эвтектической γ' -фазы. При степени деформации >40 % образуются трещины, связанные с неполным растворением эвтектической γ' -фазы, а также с природной пониженной пластичностью подобного рода материалов. Структура деформированных образцов представляет собой дендритные ячейки, состоящие из смеси ($\gamma' + \gamma$)-фаз, а также из эвтектической γ' -фазы, ориентированной вдоль направления деформации.

После деформации монокристаллических образцов измерена твердость по Виккерсу и построена кривая зависимости твердости от степени деформации (рис. 3).

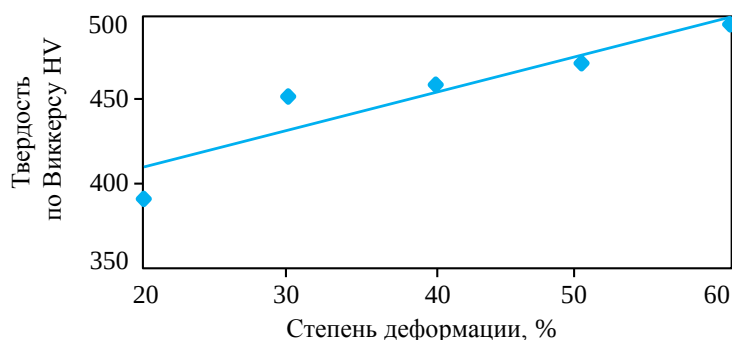


Рис. 3. Зависимость твердости по Виккерсу от степени деформации монокристаллических образцов из интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al

Видно, что повышение твердости происходит при увеличении степени деформации. Можно предположить, что это связано с повышением плотности структурных несовершенств, а также энергии, накопленной при деформационной обработке. Последние факторы, в свою очередь, являются термодинамическим стимулом для прохождения процесса первичной рекристаллизации. Следует также подчеркнуть, что чем больше твердость деформированного материала, тем меньше будет температура рекристаллизации, а также время, необходимое для реализации этого процесса. Однако в данной работе подобных экспериментов не проводили.

Заключительным этапом исследования явилось проведение процесса термической обработки в виде высокотемпературного отжига деформированных образцов для формирования в них поликристаллической структуры. Для экспериментов выбрали образцы со степенью деформации 30 %. На рис. 4 представлена структура образцов после термической обработки.

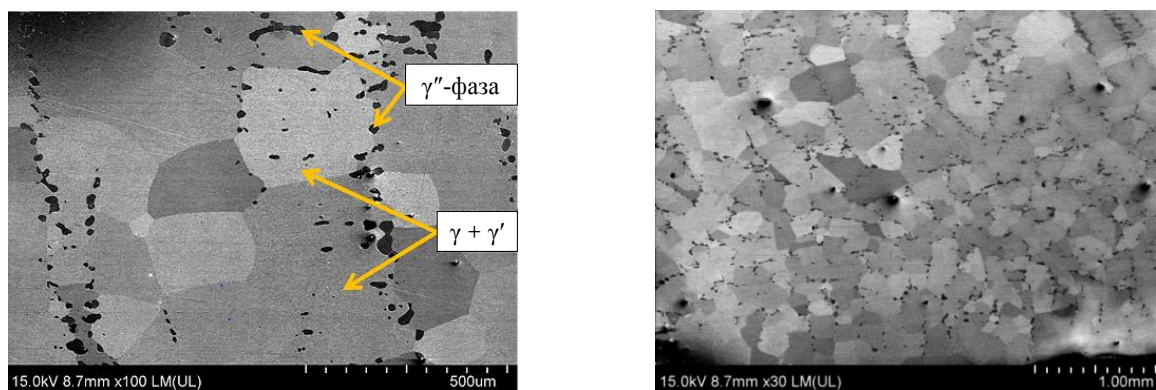


Рис. 4. Микроструктура образцов из монокристаллического интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al после деформации и термической обработки, полученная с помощью микроскопа GX-52 фирмы Olympus

При выборе режимов термической обработки опирались на критические точки материала, а именно на температуру растворения эвтектической γ' -фазы, расположенной в междендритном пространстве литейного сплава. Наличие данной фазы в структуре при отжиге, скорее всего, будет замедлять процесс образования зерен.

Таким образом, отсутствие в структуре деформированного материала фазы эвтектического происхождения, а также накопленная при пластической деформации энергия будут являться термодинамическим стимулом для прохождения процесса

первичной рекристаллизации в структуре исследуемого сплава. Как видно из рис. 4, в полученной зеренной структуре отсутствуют следы эвтектической γ' -фазы, что указывает на правильный выбор температуры термической обработки. Однако в структуре присутствуют выделения вторичной γ' -фазы (γ''), наличие которой, скорее всего, можно объяснить неоптимальным временем выдержки при термической обработке, которое следовало бы увеличить при заданной температуре. Несмотря на этот факт, в структуре деформированных образцов сформирована зеренная поликристаллическая структура.

Термическую обработку в виде высокотемпературного отжига деформированных образцов с целью прохождения процесса рекристаллизации проводили в области растворения эвтектической γ' -фазы. Данную температуру выбирали исходя из того, что при ней практически полностью растворяется эвтектическая γ' -фаза, наличие которой, по-видимому, препятствует процессу рекристаллизации и формированию поликристаллической зеренной структуры в полученных образцах. На рис. 5 представлена структура образцов после травления на γ' -фазу.

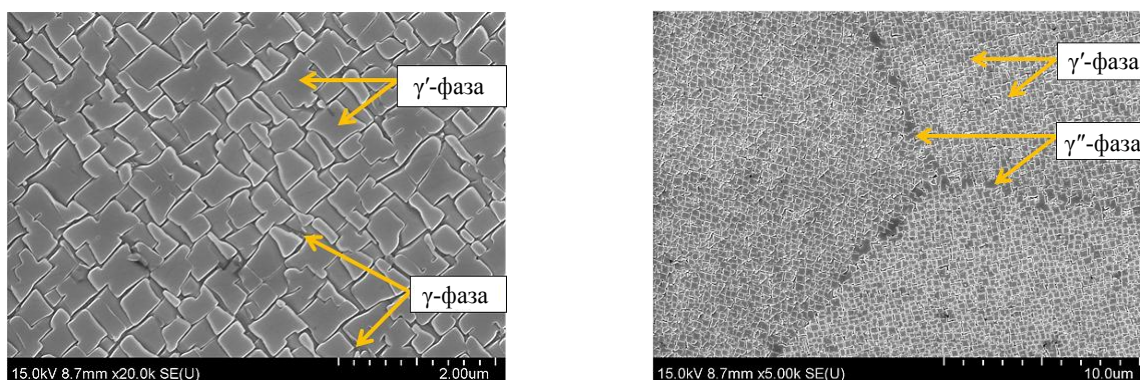


Рис. 5. Микроструктура образцов из монокристаллического интерметаллидного сплава на основе соединения Ni_3Al после деформации и термической обработки, полученная с помощью микроскопа KSM-649DLV фирмы Olympus

Видно, что после термической обработки (высокотемпературного отжига для формирования поликристаллической структуры) в деформированных образцах на основе интерметаллидного соединения Ni_3Al формируется структура, состоящая из γ' -фазы с прослойками γ -фазы, которая равномерно распределена во всем объеме зерен. В данном случае размер и морфология сформированной γ' -фазы зависят от температуры и времени высокотемпературного отжига. Следует отметить, что морфология γ' -фазы преимущественно кубоидная, размером $\sim 0,5$ мкм.

Таким образом, результаты исследования показали, что при деформационном воздействии на монокристаллические образцы на основе интерметаллидного соединения Ni_3Al и их последующей термической обработке в виде высокотемпературного отжига возможно получение поликристаллической структуры с равномерным выделением γ' -фазы во всем объеме сформированного поликристаллического материала. Это, в свою очередь, может являться основанием для получения подобного рода поликристаллических материалов, которые могли бы быть пригодны как для деформируемых лопаток компрессора высокого давления, так и для других ответственных деталей, например в виде турбинных дисков высокого давления, работоспособных при повышенной температуре эксплуатации (>750 °C).

Заключения

В данной работе с целью исследования технологической пластичности литейных монокристаллических образцов на основе интерметаллидного соединения Ni_3Al проанализировано влияние деформации и последующей термической обработки на структуру монокристаллических образцов.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что при определенных степенях деформации образования трещин в интерметаллидном материале не происходит. Это является важным технологическим требованием при получении опытных или опытно-промышленных образцов из интерметаллидных сплавов для их применения в качестве высокоответственных материалов перспективных ГТД нового поколения, получаемых по различным перспективным технологиям, включающим деформационное воздействие на сплав.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Стратегические направления развития конструкционных материалов и технологии их переработки для авиационных двигателей // Автоматическая сварка. 2013. № 10. С. 23–32.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. 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. № 5. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-24-38.
4. Каблов Е.Н. Нам очень нужен прорыв // Известия. 2018. 6 сент.
5. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» // Пермские авиационные двигатели. 2014. № 31. С. 43–47.
6. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si-композиты // Материаловедение. 2010. № 9. С. 29–38.
7. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si-композиты – замена монокристаллическим никелевым жаропрочным сплавам // Двигатель. 2010. № 5 (71). С. 36–37.
8. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
9. Летников М.Н., Ломберг Б.С., Овсепян С.В. Исследование композиций системы Ni–Al–Co при разработке нового жаропрочного деформируемого интерметаллидного сплава // Труды ВИАМ. 2013. № 10. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.11.2021).
10. Ping Li, Shu-suo Li, Ya-fang Han. Influence of solution heat treatment on microstructure and stress rupture properties of a Ni_3Al base single crystal superalloy IC6SX // Intermetallics. 2011. No. 19. P. 182–186.
11. Базылева О.А., Ефимочкин И.Ю., Аргинбаева Э.Г., Купцов Р.С., Карашаев М.М. Композиционный материал на основе интерметаллидного сплава типа ВКНА, армированного оксидами // Перспективные материалы. 2020. № 10. С. 19–27.
12. Jozwik P., Polkowski W., Bojar Z. Applications of Ni_3Al based intermetallic alloys – current stage and potential perceptivities // Materials. 2015. No. 8. P. 2537–2568. DOI: 10.3390/ma8052537.
13. Большакова А.Н., Ефимочкин И.Ю., Мурашева В.В. Механически легированные дисперсно-упрочненные композиционные материалы // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 1 (137). С. 36–40.
14. Интерметаллидный сплав на основе системы никель–алюминий–кобальт: пат. RU 2603415 С1; заявл. 15.08.15; опубл. 27.11.16.
15. Поварова К.Б., Ломберг Б.С., Филин С.А., Казанская Н.К., Школьников Д.Ю., Беспалова М.Д. Структура и свойства ($\beta + \gamma$)-сплавов системы Ni–Al–Co // Металлы. 1994. № 3. С. 77–81.

16. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Ломберг Б.С., Школьников Д.Ю., Филин С.А., Беспалова М.Д. Фазовый состав и структура сплавов на основе NiAl системы Ni–Al–Co–M, где M – Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo // *Металлы*. 1996. № 3. С. 85–94.
17. Поварова К.Б., Филин С.А., Масленков С.Б. Фазовые равновесия с участием β -фазы в системах Ni–Al–Me (Me – Co, Fe, Mn, Cu) при 900 и 1100 °C // *Металлы*. 1993. № 1. С. 191–205.
18. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Ломберг Б.С., Бондаренко Ю.А., Школьников Д.Ю. Конструкционные жаропрочные ($\beta + \gamma$)-сплавы на основе NiAl с повышенной низкотемпературной пластичностью // *Металлург*. 1996. № 5. С. 1.
19. Кучеряев В.В., Миронова Н.А., Шишков С.Ю. Исследование технологических особенностей деформирования слитков из сплава системы Ni–Al–Co // *Труды ВИАМ*. 2016. № 3 (39). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-1-1.
20. Базылева О.А., Карашаев М.М., Шестаков А.В., Аргинбаева Э.Г. Влияние температуры отжига на гомогенность интерметаллического сплава на основе соединения Ni₃Al // *Труды ВИАМ*. 2020. № 8 (90). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-10.

References

1. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Lomberg B.S. Strategic Directions for the Development of Structural Materials and Technologies for Their Processing for Aircraft Engines. *Avtomaticheskaya svarka*, 2013, no. 10, pp. 23–32.
2. 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.
3. 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.
4. Kablov E.N. We really need a breakthrough. *Izvestia*, 2018. 6 Sept.
5. Kablov E.N. VIAM materials and technologies for Aviadvigatel. *Permskiye aviatsionnye dvigateli*, 2014, no. 31, pp. 43–47.
6. Svetlov I.L. High-temperature Nb–Si-composites. *Materialovedenie*, 2010, no. 9, pp. 29–38.
7. Svetlov I.L. High-temperature Nb–Si-composites – replacement of single-crystal nickel heat-resistant alloys. *Dvigatel*, 2010, no. 5 (71). pp. 36–37.
8. Kablov E.N. Formation of domestic space materials science. *Vestnik RFFI*, 2017, no. 3, pp. 97–105.
9. Letnikov M.N., Lomberg B.S., Ovsepyan S.V. Investigation experimental alloys based on Ni–Al–Co ternary system for development a new high-temperature intermetallic alloy for disk application. *Trudy VIAM*, 2013, no. 10, paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 23, 2021).
10. Ping Li, Shu-suo Li, Ya-fang Han. Influence of solution heat treatment on microstructure and stress rupture properties of a Ni₃Al base single crystal superalloy IC6SX. *Intermetallics*, 2011, no. 19, pp. 182–186.
11. Bazyleva O.A., Efimochkin I.Yu., Arginbaeva E.G., Kuptsov R.S., Karashaev M.M. Composite material based on an intermetallic alloy of the VKNA type, reinforced with oxides. *Perspektivnye materialy*, 2020, no. 10, pp. 19–27.
12. Jozwik P., Polkowski W., Bojar Z. Applications of Ni₃Al based intermetallic alloys – current stage and potential perceptivities. *Materials*, 2015, no. 8, pp. 2537–2568. DOI: 10.3390/ma8052537.
13. Bolshakova A.N., Efimochkin I.Yu., Murasheva V.V. Mechanically alloyed dispersion-strengthened composite materials. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*, 2015, no. 1 (137). pp. 36–40.
14. Intermetallic alloy based on the nickel-aluminum-cobalt system: pat. RU 2603415 C1; filed 15.08.15; publ. 27.11.16.

15. Povarova K.B., Lomberg B.S., Filin S.A., Kazanskaya N.K., Shkolnikov D.Yu., Bespalova M.D. Structure and properties of ($\beta + \gamma$)-alloys of the Ni–Al–Co system. *Metally*, 1994, no. 3, pp. 77–81.
16. Povarova K.B., Kazanskaya N.K., Lomberg B.S., Shkolnikov D.Yu., Filin S.A., Bespalova M.D. Phase composition and structure of alloys based on NiAl of the Ni–Al–Co–M system, where M is Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo. *Metally*, 1996, no. 3, pp. 85–94.
17. Povarova K.B., Filin S.A., Maslennikov S.B. Phase equilibria with the participation of the β -phase in Ni–Al–Me (Me – Co, Fe, Mn, Cu) systems at 900 and 1100 °C. *Metally*, 1993, no. 1, pp. 191–205.
18. Povarova K.B., Kazanskaya N.K., Lomberg B.S., Bondarenko Yu.A., Shkolnikov D.Yu. Structural heat-resistant ($\beta + \gamma$)-alloys based on NiAl with increased low-temperature plasticity. *Metallurg*, 1996, no. 5, pp. 1.
19. Kucheryaev V.V., Mironova N.A., Shishkov S.U. Research of technological features of Ni–Al–Co system ingots deformation. *Trudy VIAM*, 2016, no. 3 (39), paper no. 01. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: November 23, 2021). DOI: 10.18557/2307-6046-2016-0-3-1-1.
20. Bazyleva O.A., Karashaev M.M., Shestakov A.V., E.G. Arginbaeva. Effect of annealing temperature on the homogeneity of inter-metallic alloy based on Ni₃Al compound. *Trudy VIAM*, 2020, no. 8 (90), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 23, 2021). DOI: 10.18557/2307-6046-2020-0-3-10.

Информация об авторах

Базылева Ольга Анатольевна, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Карашаев Мухамед Муаедович, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шестаков Александр Викторович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Дмитриев Никита Сергеевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Olga A. Bazyleva, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Mukhamed M. Karashaev, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Nikita S. Dmitriev, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 08.12.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.01.2022.

The article was submitted 08.12.2021; approved and accepted for publication after reviewing 17.01.2022.

Научная статья

УДК 621.98.043

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-13-21

РАЗРАБОТКА С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ШТАМПОВКИ НА ВОЗДУХЕ ЗАГОТОВОК ДИСКОВ ТУРБОКОМПРЕССОРОВ*Д.В. Капитаненко¹, Н.В. Моисеев¹, А.Р. Баженов¹, Ю.А. Гладков²*

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

²ООО «КванторФорм», Москва, Россия; info@qform3d.com

Аннотация. Рассмотрены результаты выполненной работы по разработке технологии изготовления штамповок дисков из жаропрочных никелевых сплавов методом изотермической деформации на воздухе с использованием компьютерного моделирования в программном комплексе QForm. Выполнено моделирование напряженно-деформированного состояния штамповой оснастки и разработана технология получения штамповок дисков для использования при изготовлении сварных валов компрессора серии ТК32. Представлены данные о внедрении в серийное производство разработанной технологии.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, изотермическая деформация, компьютерное моделирование, штамповая оснастка, диски турбины, турбокомпрессор

Для цитирования: Капитаненко Д.В., Моисеев Н.В., Баженов А.Р., Гладков Ю.А. Разработка с применением компьютерного моделирования технологии изотермической штамповки на воздухе заготовок дисков турбокомпрессоров // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-13-21.

Scientific article

DEVELOPMENT OF THE ISOTHERMAL DEFORMATION ON AIR TECHNOLOGY OF PRODUCTION TURBOCHARGER DISKS USING COMPUTER MODELING*D.V. Kapitanenko¹, N.V. Moiseev¹, A.R. Bazhenov¹, Yu.A. Gladkov²*

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

²LLC «QuantorForm», Moscow, Russia; info@qform3d.com

Abstract. Describes the results of the work performed on the development of technology for the manufacturing of forgings of disk made of heat-resistant nickel alloys by isothermal deformation on air using computer modeling in the QForm software package. The stress-strain state of die tooling was calculated and the technology for producing disk forgings for welded shafts of the TK32 compressor was developed. Information on the of introduction of the developed technology into serial production are presented.

Keywords: heat-resistant nickel alloys, isothermal deformation, computer modeling, die tooling, turbine disks, turbocharger

For citation: Kapitanenko D.V., Moiseev N.V., Bazhenov A.R., Gladkov Yu.A. Development of the isothermal deformation on air technology of production turbocharger disks using computer modeling. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-13-21.

Введение

Современное дизелестроение требует создания новых турбокомпрессоров с повышенными характеристиками на эксплуатационных режимах – увеличенной на 15–20 % пропускной способностью с перспективой увеличения максимальной степени повышения давления в компрессоре до 5 и увеличенными в 1,5 раза межремонтными сроками.

В связи с этим разработка турбокомпрессоров, соответствующих предъявляемым техническим требованиям, становится невозможным без использования современных методов изготовления деталей, применения в конструкции высокожаропрочных никелевых сплавов, работоспособных в условиях градиента температур и неравномерного напряженного состояния. Одним из способов достижения такого результата является применение более надежного метода соединения жаропрочного диска с полувалом из стали. Используемые в настоящее время штифтовые соединения не обеспечивают необходимую прочность и технологичность. Создание новой технологии соединения жаропрочных дисков с полувалами из стали необходимо для повышения надежности и ресурса турбокомпрессора.

Получение качественного сварного соединения конструкционной стали с жаропрочными никелевыми сплавами является трудной научно-технической задачей, поскольку эти материалы существенно различаются по теплофизическим свойствам, фазовому и химическому составу [1–5].

Применение жаропрочных сплавов на никелевой основе, обладающих уникальным комплексом прочностных свойств за счет высокого содержания легирующих элементов, структуры и фазового состава, позволяет использовать их при высоких температурах (до 800 °С) и динамических нагрузках. Основные проблемы при изготовлении заготовок из жаропрочных сплавов на никелевой основе – это высокое сопротивление пластической деформации и образование горячих трещин в процессе штамповки. Из-за невысокой технологической пластичности этих сплавов при производстве изделий требуется применение специальных методов термомеханической обработки для получения заданной формы и равномерной проработки всего объема металла [6, 7].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ) разработана эффективная технология изотермической деформации высоколегированных жаропрочных никелевых и железоникелевых сплавов, позволяющая изготавливать заготовки сложной геометрической формы с минимальными припусками под окончательную обточку. Применение изотермической штамповки (по сравнению с традиционными технологиями горячей деформации) обеспечивает повышение КИМ в 1–2 раза за счет снижения массы исходной заготовки и трудоемкости окончательной механической обработки детали в 1–3 раза. Основной особенностью этой технологии является возможность проведения деформации при более низких температурах (в гетерофазном состоянии) и усилиях благодаря формированию мелкозернистой структуры во всем объеме заготовок [8].

Основной задачей в процессе разработки технологических параметров изготовления полуфабрикатов из жаропрочных сплавов с использованием метода изотермической штамповки на воздухе является определение условий термомеханической обработки, способных обеспечить формирование необходимой структуры с высокой технологической пластичностью.

Снижение или устранение ликвационной неоднородности высоколегированных сплавов достигается путем проведения предварительной термической обработки заготовок, позволяющей получить однородную микроструктуру с предпочтительным размером и морфологией упрочняющих фаз. Дальнейшая пластическая деформация

в условиях, наиболее приближенных к всестороннему неравномерному сжатию при строго заданных температурно-скоростных параметрах, позволяет обеспечить динамическую рекристаллизацию и сформировать мелкозернистую структуру с высокой пластичностью, а при формировании ультрамелкозернистой структуры – сверхпластичностью [6, 9].

Для обработки давлением дисковых жаропрочных сплавов, чувствительных к скорости деформации, требуется применение технологического оборудования с регулируемой скоростью нагружения, что позволяет контролировать процесс пластического течения металла и обеспечивать динамическую рекристаллизацию за счет оптимальных температурно-скоростных параметров деформации.

Таким образом, процесс деформации жаропрочных никелевых сплавов должен осуществляться при строгом соблюдении оптимальных температурно-скоростных параметров деформации. Эти параметры для деформации сплавов в гетерофазном состоянии устанавливаются с учетом критических температур для конкретного сплава (температур полного растворения основных упрочняющих фаз и начала собирательной рекристаллизации) и критической степени деформации для формирования мелкозернистой структуры.

Изотермическая деформация позволяет наиболее полно реализовать необходимые условия в процессе всего цикла формоизменения заготовки и является наиболее эффективным способом для изготовления высококачественных полуфабрикатов с регламентированной структурой из труднодеформируемых жаропрочных никелевых сплавов.

Для получения штамповок дисков, используемых при изготовлении сварного вала турбокомпрессора, необходимо определить условия термомеханической обработки, обеспечивающие формирование регламентированной структуры, обладающей высокой технологической пластичностью. С этой целью в программном комплексе QForm проведено компьютерное моделирование процесса деформации. Согласно полученным результатам компьютерного моделирования, выбраны оптимальные режимы изотермической деформации, обеспечивающие необходимую степень деформации для протекания процесса рекристаллизации во всем объеме штамповок дисков, и разработана конструкция универсальной штамповой оснастки для штамповки дисков из сплава ЭП718-ИД на специальном гидравлическом прессе с усилием 1600 тс, оборудованном индукционной установкой нагрева штампового инструмента УИДИН-500 (собственной разработки ВИАМ), с возможностью регулировки в широком диапазоне скорости рабочего хода, а также программным управлением процессами нагрева.

Отдельной задачей моделирования технологического процесса изотермической штамповки является моделирование напряженно-деформированного состояния штамповой оснастки. Величина напряжений в штампе в ходе деформирования и срок его службы (число штамповок до выхода штампа из строя) являются важными параметрами, влияющими на стоимость изделий.

Выход из строя штампа возможен по следующим причинам:

- пластическая деформация и разрушение вследствие превышения допустимых для штамповой стали напряжений;
- адгезионный износ гравюры штампов;
- усталостное разрушение вследствие циклической нагрузки при штамповке серии поковок [10].

Цель данной работы – разработка технологии изотермической штамповки на воздухе дисков из сплава ЭП718-ИД с применением компьютерного моделирования технологического процесса деформации в комплексе с моделированием напряженно-деформированного состояния штамповой оснастки.

Материалы и методы

Моделирование процесса деформации заготовок дисков из сплава ЭП718-ИД, а также напряженно-деформированного состояния штамповой оснастки проводили в программном комплексе QForm-3D (разработка ООО «КванторФорм»), в котором используется метод конечных элементов.

В качестве исходной заготовки использовали прессованный прутки из сплава ЭП718-ИД, который в соответствии с ГОСТ 5632–2014 содержит следующие основные легирующие элементы, % (по массе):

Fe	Cr	Ni	Ti	Al	W	Mo	Nb
Основа	4–16	43–47	1,9–2,4	0,9–1,4	2,5–3,5	4–5,2	0,8–1,5

Для моделирования процесса деформации заготовок дисков проведена предварительная подготовка: разработан чертеж штамповки диска с минимальными припусками под окончательную механическую обработку, сделан расчет исходной заготовки и выполнено проектирование штамповой оснастки, а также внесены данные в базу программного комплекса на сплав типа ЖС6У для расчета напряженно-деформационного состояния штамповой оснастки. Затем проведены экспериментальные исследования по определению допустимой степени деформации материала при различных температурах и скоростях деформирования.

Оптимальные термомеханические параметры деформации сплава ЭП718-ИД установили по результатам лабораторных испытаний образцов на осадку.

Результаты и обсуждение

Осадку образцов проводили на гидравлическом прессе с усилием 63 тс с использованием плоских жаропрочных бойков. В качестве образцов использовали цилиндрические заготовки размером $\varnothing 15 \times 20$ мм. Образцы нагревали до температуры деформации и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин. После выдержки деформацию образцов осуществляли сжатием на плоских бойках при различных температурах с различными скоростями деформирования (с расчетом – три образца на одну точку) с целью определения допустимой деформации, при которой не происходит трещинообразования на боковой поверхности осажённого образца.

Допустимая степень деформации исследуемого сплава составила не более 50 %, оптимальная скорость деформирования – не более 4 мм/с, температурный интервал максимальной пластичности составил 1000–1150 °С.

Проведенный анализ компьютерного моделирования процесса изотермической штамповки в программе QForm заготовок дисков из жаропрочного никелевого сплава ЭП718-ИД позволил определить:

- максимальные усилия деформации, которые составили 1400 тс, что позволяет использовать существующее оборудование – гидравлический пресс с усилием 1600 тс;
- распределение деформации по объёму заготовки (на рис. 1 зоны с меньшей деформацией показаны синим цветом). Следует отметить, что области с наименьшей деформацией находятся в зоне сварного шва диска с валом из стали 45, что может негативно сказаться на качестве готового изделия. Для получения мелкозернистой структуры в зоне сварного шва необходимо или иметь исходную заготовку с подготовленной мелкозернистой структурой, или проводить предварительную деформацию исходной заготовки. Для сохранения мелкозернистой структуры в готовом изделии (особенно это важно для зоны, где будет проходить сварка с валом) снижена температура нагрева исходных заготовок под деформацию;
- температурные поля заготовки в процессе деформации. Как видно на рис. 1, наибольшее захлаживание происходит в зоне контакта инструмента и заготовки. Поэтому целесообразно сократить продолжительность штамповки, максимально увеличив

скорость деформирования, и использовать нагрев штамповой оснастки до температур 950–1000 °С;

– заполнение металлом гравюры штампа. На рис. 1 показано, что в процессе деформации происходит полное заполнение гравюры штампа [11–14].

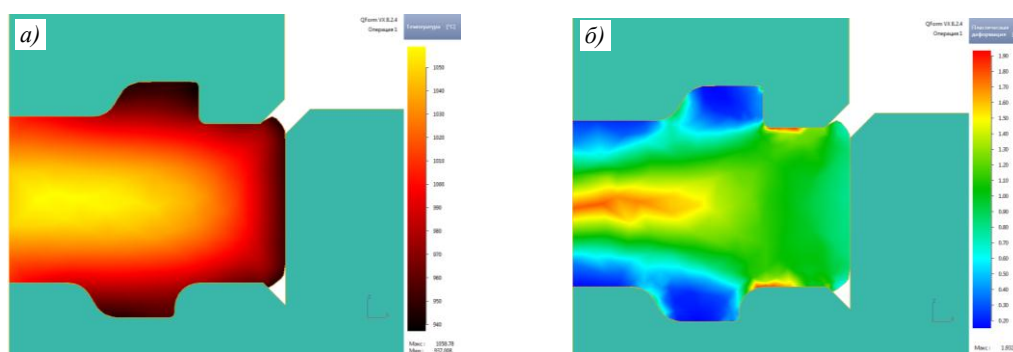


Рис. 1. Компьютерное моделирование технологии деформации жаропрочного сплава ЭП718-ИД: а – температурное поле; б – интенсивность накопленной деформации

При разработке технологии изготовления заготовок дисков путем изотермической штамповки наиболее актуальным является расчет напряженно-деформированного состояния для оценки возможности возникновения пластических деформаций в зонах растяжения.

Для описания нагружения штампа в программном комплексе QForm использована модель линейного упрочнения инструмента [15, 16], состоящая из двух участков (рис. 2). Модель описывает зависимость интенсивности напряжений $\bar{\sigma}$ от интенсивности суммарной деформации $\bar{\epsilon}$, определяемой как сумма упругой и пластической деформаций.

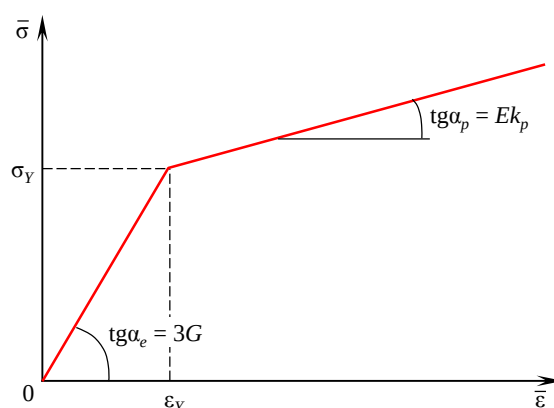


Рис. 2. Модель упрочнения материала штампа

При упругих деформациях, когда $\bar{\sigma} < \sigma_Y$, интенсивность напряжений рассчитывается как $\bar{\sigma} = 3G\bar{\epsilon}$ (где $G = E/(2(1 + \mu))$ – модуль сдвига; μ – коэффициент Пуассона; E – модуль упругости), после появления пластических деформаций – как $\bar{\sigma} = \sigma_Y + k_p E(\bar{\epsilon} - \epsilon_Y)$, где σ_Y – предел текучести; k_p – параметр упрочнения; ϵ_Y – упругая деформация, соответствующая пределу текучести.

Анализ напряженно-деформированного состояния показал, что в опасном сечении (концентратор напряжений на радиусах перехода), где по отрицательному значению средних напряжений прогнозируется растяжение (рис. 3, а), поле интенсивности напряжений (рис. 3, б) имеет максимальное значение $\bar{\sigma} = 509$ МПа, что меньше предела текучести 580 МПа. Это подтверждает работоспособность конструкции штампа.

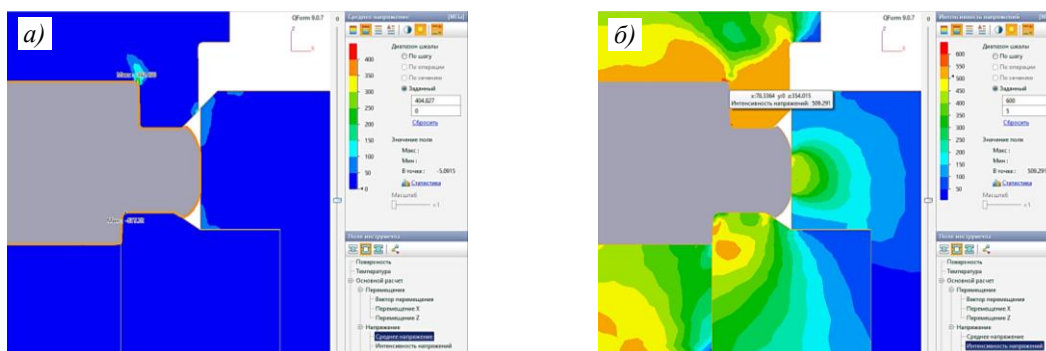


Рис. 3. Расчет напряженно-деформированного состояния в инструменте: *а* – поле средних напряжений; *б* – поле интенсивности напряжений

На основании результатов проведенных исследований и моделирования процессов деформации в ВИАМ разработана технология изготовления штамповок дисков из жаропрочного никелевого сплава ЭП718-ИД методом изотермической деформации на гидравлическом прессе с усилием 1600 тс, оснащенный специальной индукционной установкой УИДИН-500 для нагрева штампового инструмента.

Для снижения усилий деформации и защиты от окисления на исходную заготовку наносили защитно-технологическое покрытие (ЗТП) ЭВТ-24, разработанное в ВИАМ и служащее при нагреве заготовки защитой от окисления, а в процессе деформации оно является высокотехнологичной смазкой с коэффициентом трения скольжения, равным $\sim 0,05$. Изготовление штамповки диска из исходной заготовки с нанесенным ЗТП выполняли за одну операцию в условиях изотермической деформации на специализированном гидравлическом прессе с усилием 1600 тс. Полученные штамповки диска подвергали термической обработке для формирования требуемого уровня механических свойств и обеспечения качественного сварного соединения при изготовлении сварных валов турбокомпрессора серии ТК32.

Для оценки качества разработанной технологии изотермической деформации проведены исследования макроструктуры штамповок дисков из сплава ЭП718-ИД после деформации и полной термической обработки (рис. 4). Макроструктура по всему сечению заготовки однородная, без деформационных дефектов, таких как нарушение сплошности (трещин, пустот, расслоений) или резко выраженных линий интенсивного течения металла, что дает возможность применять разработанную технологию в серийном производстве при изготовлении сварного вала турбокомпрессора серии ТК32.

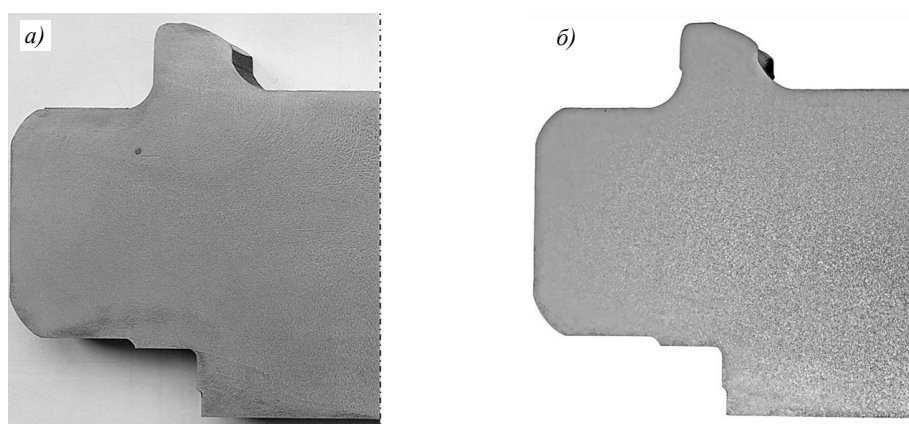


Рис. 4. Макроструктура штамповок из сплава ЭП718-ИД после деформации (*а*) и термической обработки (*б*)

Заключения

Применение метода компьютерного моделирования в программном комплексе QForm3D при разработке технологического процесса изготовления штамповок дисков из жаропрочных никелевых сплавов методом изотермической деформации на воздухе позволило:

- оценить работоспособность штамповой оснастки;
- подобрать оптимальный режим деформации для получения необходимой структуры в штамповке диска с учетом последующей сварки.

Проведенное моделирование обеспечило сокращение материальных затрат и сроков по разработке и внедрению в производство технологии изготовления штамповок дисков из жаропрочных никелевых сплавов в условиях ВИАМ.

Работоспособность сварного соединения полуovalов из стали 45 с дисками из жаропрочного никелевого сплава ЭП718-ИД и целесообразность внедрения разработанных технологий в серийное производство подтверждены стендовыми и типовыми испытаниями сварного ротора в составе турбокомпрессора серии ТК32 на АО «Пензализельмаш».

В настоящее время в эксплуатации находится более 175 локомотивов с дизель-генераторами, оборудованными системой турбонаддува со сварными роторами производства ВИАМ, наработка которых превышает 150 тыс. км.

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. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий. М.: Наука, 2007. 343 с.
3. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Свиридов А.В., Грибков М.С. Особенности электронно-лучевой сварки жаропрочных сплавов ЭИ698-ВД и ЭП718-ИД со сталью 45 // *Труды ВИАМ*. 2020. № 9 (91). Ст. 01. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 09.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-3-14.
4. Ломберг Б.С., Шестаков А.А., Бакрадзе М.М., Карачевцев Ф.Н. Исследование стабильности γ' -фазы размером менее 100 нм в жаропрочном никелевом сплаве ВЖ175-ИД // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 4 (53). С. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-3-10.
5. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
6. 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.
7. Волков А.М., Востриков А.В., Бакрадзе М.М. Принципы создания и особенности легирования гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов для дисков ГТД // *Труды ВИАМ*. 2016. № 8 (44). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-2-2.
8. Пономаренко Д.А., Моисеев Н.В., Скугорев А.В. Эффективная технология изготовления дисков ГТД из жаропрочных никелевых сплавов // *Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*. 2013. № 10. С. 13–17.
9. Полухин П.И., Гун Г.Я., Галкин А.М. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1983. 488 с.

10. Гладков Ю.А., Мордвинцев П.С. Моделирование технологических процессов штамповки при решении задач авиа- и двигателестроения // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2012. № 5. С. 38–47.
11. Шпагин А.С., Кучеряев В.В., Бубнов М.В. Компьютерное моделирование процессов термомеханической обработки жаропрочных никелевых сплавов ВЖ175 и ЭП742 // Труды ВИАМ. 2019. № 8 (80). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-27-35.
12. Бакрадзе М.М., Скугорев А.В., Кучеряев В.В., Бубнов М.В. Компьютерное моделирование технологических процессов обработки металлов давлением как инструмент разработки новых технологий // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 175–185. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-175-185.
13. Стебунов С.А., Бочаров Ю.А. Сертификация авиационных поковок на основе моделирования процессов в программе QForm // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2011. № 6. С. 33–35.
14. Стебунов С.А., Биба Н.В. QForm – программа, созданная для технологов // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2004. № 9. С. 38–43.
15. Власов А.В., Стебунов С.А., Евсюков С.А. Конечно-элементное моделирование технологических процессовковки и объемной штамповки. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019. 383 с.
16. Alimov A., Zabelyan D., Burlakov I., Korotkov I., Gladkov Y. Simulation of Deformation Behavior and Microstructure Evolution during Hot Forging of TC11 Titanium Alloy // Defect and Diffusion Forum. 2018. Vol. 385. P. 449–454. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.385.449.

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. *History of aviation materials science. VIAM – 75 years of search, creativity, discoveries*. Moscow: Nauka, 2007, 343 p.
3. Kablov E.N., Antipov V.V., Sviridov A.V., Gribkov M.S. Features of electron beam welding of heat-resistant alloys EI698-VD and EP718-ID with steel 45. *Trudy VIAM*, 2020, no. 9 (91), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 9, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-3-14.
4. Lomberg B.S., Shestakova A.A., Bakradze M.M., Karachevtsev F.N. The investigation of the stability of γ' -phase with size below 100 nm in Ni-base superalloy VZh175-ID. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-3-10.
5. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577 / 2071-9140-2019-0-2-3-11.
6. 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.
7. Volkov A.M., Vostrikov A.V., Bakradze M.M. Development principles and alloying features of p/m Ni-base superalloys for jet-engine disks application. *Trudy VIAM*, 2016, no. 8, paper no. 2. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 1, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-2-2.
8. Ponomarenko D.A., Moiseev N.V., Skugorev A.V. Efficient technology for manufacturing GTE disks from heat-resistant nickel alloys. *Kuznechno-shtampovoye proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniyem*, 2013, no. 10, pp. 13–17.
9. Polukhin P.I., Gun G.Ya., Galkin A.M. *Resistance to plastic deformation of metals and alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1983, 488 p.

10. Gladkov Yu.A., Mordvintsev P.S. Modeling of technological processes of stamping in solving problems of aircraft and engine building. *Kuznechno-shtampovoye proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniyem*, 2012, no. 5, pp. 8–47.
11. Shpagin A.S., Kucheryaev V.V., Bubnov M.V. Computer simulation of thermomechanical processing of heat-resistant nickel alloys VZh175 and EP742. *Trudy VIAM*, 2019, No. 8 (80), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 01, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-27-35.
12. Bakradze M.M., Skugorev A.V., Kucheryayev V.V., Bubnov M.V. Computer modeling of technological metal forming processes as effective instrument for development of new technologies. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 175–185. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-175-185.
13. Stebunov S.A., Bocharov Yu.A. Certification of aviation forgings based on process modeling in the QForm program. *Kuznechno-shtampovoye proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniyem*, 2011, no. 6, pp. 33–35.
14. Stebunov S.A., Biba N.V. QForm – a program designed for technologists. *Kuznechno-shtampovoye proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniyem*, 2004, no. 9, pp. 38–43.
15. Vlasov A.V., Stebunov S.A., Evsyukov S.A. *Finite element modeling of technological processes of forging and forging*. Moscow: Bauman MSTU, 2019, 383 p.
16. Alimov A., Zabelyan D., Burlakov I., Korotkov I., Gladkov Y. Simulation of Deformation Behavior and Microstructure Evolution during Hot Forging of TC11 Titanium Alloy. *Defect and Diffusion Forum*, 2018, vol. 385, pp. 449–454. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.385.449.

Информация об авторах

Капитаненко Денис Владимирович, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Баженов Александр Романович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Гладков Юрий Анатольевич, руководитель отдела, к.т.н., ООО «КванторФорм», info@qform3d.com

Information about the authors

Denis V. Kapitanenko, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Alexander R. Bazhenov, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Yuriy A. Gladkov, Head of Department, Candidate of Sciences (Tech.), LLC «QuantorForm», info@qform3d.com

Статья поступила в редакцию 20.07.2021; получена после доработки 09.11.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 31.01.2022.

The article was submitted 20.07.2021; received in revised form 09.11.2022; approved and accepted for publication after reviewing 31.01.2022.

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-22-31

ОСОБЕННОСТИ РЕЗКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АЛМАЗНЫМИ КРУГАМИ (обзор)

И.А. Хрульков¹, И.Н. Гуляев¹, С.И. Мишкин¹

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

Аннотация. Производство полимерных композиционных материалов в 2020-е гг. и в перспективе до 2030-х гг. будет постоянно расти, несмотря на пандемию и другие препятствия современной действительности. И хотя конструкции изделий становятся все более интегральными, перед производителями все равно стоит задача выбора вида их механической обработки. Использование механической обработки алмазными кругами на станках с водяным охлаждением позволяет осуществлять резку различных композитов (стекло-, угле-, органопластиков и гибридных материалов) с требуемыми точностью и качеством.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, механическая обработка, сверление, фрезерование, гидрорезка, резка алмазным кругом

Для цитирования: Хрульков И.А., Гуляев И.Н., Мишкин С.И. Особенности резки полимерных композиционных материалов алмазными кругами (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-22-31.

Scientific article

FEATURES OF CUTTING POLYMER COMPOSITE MATERIALS WITH DIAMOND WHEELS (review)

I.A. Khrulkov¹, I.N. Gulyaev¹, S.I. Mishkin¹

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

Annotation. The production of polymer composite materials (PCM) in the twenties and in the future until 2030 will continue to grow, despite the pandemic and other obstacles of modern reality. And although the designs are becoming more integral, manufacturers are still faced with the task of choosing the type of machining. The use of machining with diamond wheels on water-cooled machines allows cutting various composites (fiberglass, carbon fiber, organoplastics and hybrid materials) with the required precision and quality.

Keywords: polymer composite materials, machining, drilling, milling, waterjet cutting, diamond wheel cutting

For citation: Khrulkov I.A., Gulyaev I.N., Mishkin S.I. Features of cutting polymer composite materials with diamond wheels (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-22-31.

Введение

Производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) в 2020-е гг. и в перспективе до 2030-х гг. будет постоянно расти, несмотря на пандемию и другие препятствия современной действительности [1–4]. И хотя конструкции изделий становятся все более интегральными, перед производителями все равно стоит задача выбора механической обработки для придания им требуемых по качеству сопрягаемых поверхностей с необходимой точностью по размеру и положению отверстий, заданной шероховатостью поверхности, а также определения экономически целесообразной технологии при учете планируемой серии, типа материала и других требований [5–8]. В настоящее время уже невозможно остановить бурное развитие производств, использующих ПКМ для изготовления различных деталей в самолето-, судо-, автомобилестроении, ЖКХ, строительстве, энергетике и других отраслях промышленности. При этом активно осваиваются как ручные, так и автоматизированные, как автоклавные, так и безавтоклавные технологии [9–12]. Сначала композиционные материалы применяли с большой осторожностью в деталях, не являющихся критическими с точки зрения надежности и безопасности конструкции. Однако постепенно их внедряли в такие ответственные детали, как механизация крыла, хвостовое оперение, а затем из данных материалов стали конструировать и изготавливать уже само крыло, детали двигателя и фюзеляж [1–3]. С целью планирования разработок материалов для таких конструкций разработана стратегия проведения исследований и внедрения в конструкции новых ПКМ.

При этом практически во всех случаях после формования и отверждения детали необходимо применять механическую обработку [5, 6, 13]. В процессе выкладки заготовок также производится резка препрегов или сухих заготовок для последующих их сборки в заготовки для пропитки связующим при процессах инфузии либо пропитки под давлением, а затем отверждения под вакуумным мешком или в автоклаве.

Цель данной работы – рассмотрение различных видов механической обработки, их достоинств и недостатков, а также попытка определиться с выбором вида механической обработки. Более подробно рассмотрена резка композиционных материалов кругами с алмазным напылением или наплавленной режущей кромкой с алмазами.

Способы механической обработки ПКМ

Под механической обработкой понимают изменение (путем удаления части материала) геометрических размеров обрабатываемого материала. Единой общепринятой классификации механической обработки не существует, но в первом приближении ее можно сформировать по следующим критериям (пункты даны по мере увеличения их значимости):

- требуемая среда (воздух, инертный газ, жидкость, их комбинация), в которой производят механическую обработку материала;

- необходимость наличия принудительного охлаждения обрабатываемого материала. Для охлаждения можно использовать струю газа и (или) воздуха, а также охлаждающую жидкость (чаще всего на основе воды, но применяют и другие жидкости, например спирт);

- метод воздействия (для изменения геометрических размеров) на обрабатываемый материал: лазерная, ультразвуковая, гидро- и гидроабразивная резка, обработка инструментом (точение, фрезерование, сверление, шлифование, резка абразивным кругом) и др.

На выбор конкретного способа механической обработки влияют следующие факторы:

- характеристики обрабатываемого материала;
- требуемое качество обработанной поверхности;
- серийность (программа);
- наличие соответствующего оборудования.

Выбор конкретного метода механической обработки осуществляют согласно критерию «стоимость–эффективность» – получить требуемый результат при минимуме затрат.

Характеристика обрабатываемого материала (для ПКМ) зависит от вида связующего (матрицы) и наполнителя. Для отдельных существующих типов стекло-, угле- и органопластиков, а также металлополимеров не требуется специальной среды для проведения механической обработки (иными словами, производить механическую обработку можно на воздухе). Однако если матрица является высокодеформативной (состоящей из термопластичных и термореактивных смол), а также если температура при механической обработке превышает температуру деструкции материала, то при данном процессе необходимо осуществлять охлаждение. В противном случае в зоне резания или другого механического воздействия происходят сильный нагрев и плавление материала или его распад от термического перегрева.

В отличие от металлов на эксплуатационные характеристики ПКМ существенно влияют такие факторы, как их водо- и влагопоглощение, поэтому при механической обработке следует учитывать это обстоятельство. Однако кратковременное (до десятков минут) попадание ПКМ во влагонасыщенную среду с последующей их сушкой при комнатных условиях в течение суток сводят данное влияние на нет (исключение составляют те ПКМ, матрицы и (или) наполнители которых не выдерживают даже кратковременного контакта с водой). Можно для охлаждения использовать воздух, инертные газы и не содержащие воду жидкости. Однако применение инертных газов увеличивает стоимость процесса из-за требований по защите персонала, а использование воздуха или не содержащих воду жидкостей повышает пожароопасность процесса механической обработки.

С такими же ограничениями, как применение водяного охлаждения, связано использование процесса гидро- и гидроабразивной резки. Более того, при применении данного метода механической обработки ПКМ возникают проблемы с обеспечением требуемой чистоты реза и побочным воздействием на материал (попытки использования гидрорезки на металлокомпозитах привели к их расслаиванию по границе «металл–ПКМ») [14].

Все существующие в настоящее время матрицы ПКМ подвержены термодеструкции (материал «горит»), поэтому использование метода лазерной резки не оправдано в еще большей степени, чем применение гидрорезки.

Исходя из особенностей строения ПКМ – достаточно пластичной матрицы и жестких волокон – следует учитывать процесс силового взаимодействия инструмента и материала при механической обработке [15–19]. Острота режущей кромки должна обеспечивать минимальное трение между инструментом и обрабатываемым материалом. Поэтому для каждого материала и для каждого вида обработки необходимо использовать соответствующие инструмент и технологические режимы. Так, например, для сверления отверстий могут быть рекомендованы сверла с алмазным покрытием на основе сплава N20C и со скоростью резания 150 м/мин, а также со скоростью подачи 0,06 мм/с на 1 оборот диска. При правильно выбранных инструменте и режимах получают качественное отверстие, а стойкость сверла позволяет осуществить сверление отверстий в количестве до 800 [8, 20].

Качество и типовые дефекты при лезвийной обработке ПКМ

Полимерный композиционный материал состоит из относительно прочной матрицы и прочных волокон. Эта особенность определяет процессы, происходящие при его механической обработке. Матрица, обладая невысокой прочностью при растяжении, способствует расслоению ПКМ при воздействии на него сил резания. С целью препятствования этому процессу следует выбирать такие режимы, которые снижают усилия резки. Так, например, при сверлении необходимо подкладывать под материал прокладки, которые воспринимают усилия отрыва, чтобы тем самым предотвращать расслаивание. Аналогично при фрезеровании торцов с краев фрезеруемого материала устанавливают металлические обкладки, которые предотвращают расслоения ПКМ [8, 13].

Заточка инструмента зависит от вида механической обработки. Например, при сверлении малых отверстий малого диаметра задний угол лезвия инструмента должен быть увеличен [6].

В процессе механической обработки выделяется пыль, которую необходимо удалять. Это можно сделать с помощью местной вентиляции или использовать мокрую обработку, при которой пыль удаляется вместе с охлаждающей жидкостью.

Низкая теплопроводность ПКМ приводит к нагреву в зоне резки, который в свою очередь может приводить к деструкции полимера в зоне резки и даже к возгоранию.

Усилия, возникающие при механической обработке ПКМ, зависят от схем армирования материала, физических свойств наполнителя и связующего, угла заточки инструмента, режимов резания и др.

Угол армирования наполнителя оказывает наибольшее влияние на вид образования стружки и пыли. При увеличении угла резания к направлению армирующих волокон до ~60 градусов сила резания медленно повышается. При приближении размера этого угла к 90 градусам наблюдают резкое увеличение силы резания. При дальнейшем возрастании угла сила резания уменьшается. Наибольшее снижение силы резания наблюдают при угле резания в диапазоне 100–165 градусов.

Виды дефектов при сверлении отверстий показаны на рис. 1.

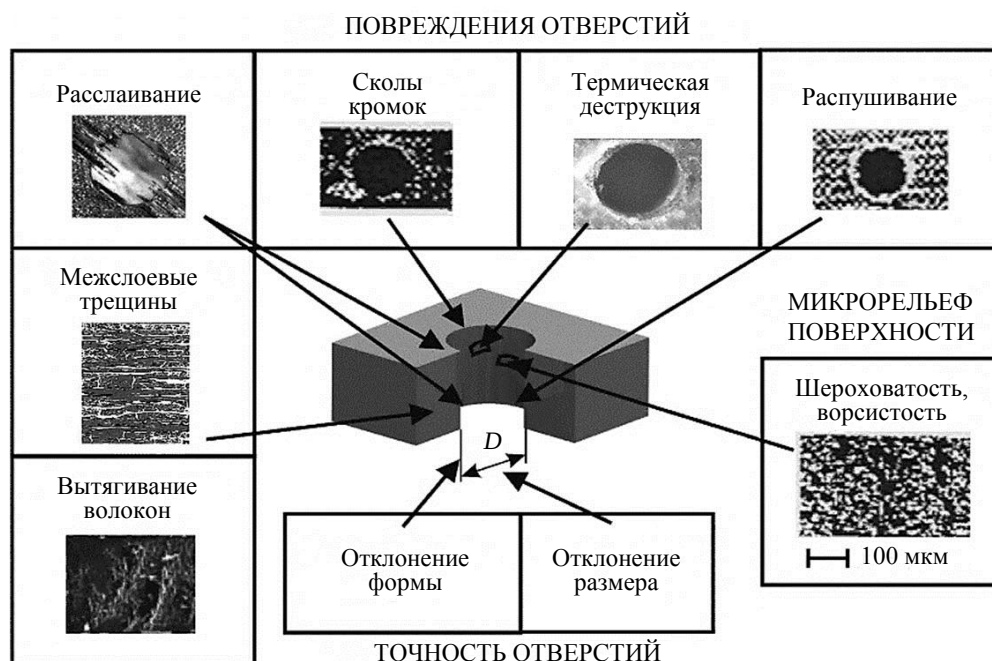


Рис. 1. Виды дефектов при сверлении отверстий [13]

Виды механизмов резки и образования стружки и пыли

При резании ПКМ механизм резки определяется направлением движения инструмента к углу армирования наполнителя в материале, вязкостью и теплостойкостью матрицы, углом заточки инструмента, скоростью резания, наличием или отсутствием охлаждающей жидкости.

При резке ПКМ с однонаправленным армированием под углом <180 градусов, как правило, происходит образование стружки (рис. 2, а). Однако если связующее будет высокодеформативным или инструмент будет затуплен, то произойдут нагрев в зоне резания, расплавление связующего, а при сильном нагреве – деструкция и даже возгорание матрицы. В этом случае следует изменить технологический режим, т. е. уменьшить скорость подачи, применить охлаждающую жидкость, предусмотреть более острый угол заточки инструмента. Это относится и ко всем последующим типам резки. На рис. 2, б представлен тип резки II, когда угол резки составляет >180 градусов. При этом происходит изгиб срезаемого слоя с изломом. При угле армирования наполнителя 45 градусов – тип резки III (рис. 2, в). В этом случае происходят перерезание волокон и смятие с изломом связующего. Аналогичен механизм образования стружки, пыли или расплавления и наваливания смолы и волокон на режущий инструмент при углах резки 90 и 135 градусов [6, 7].

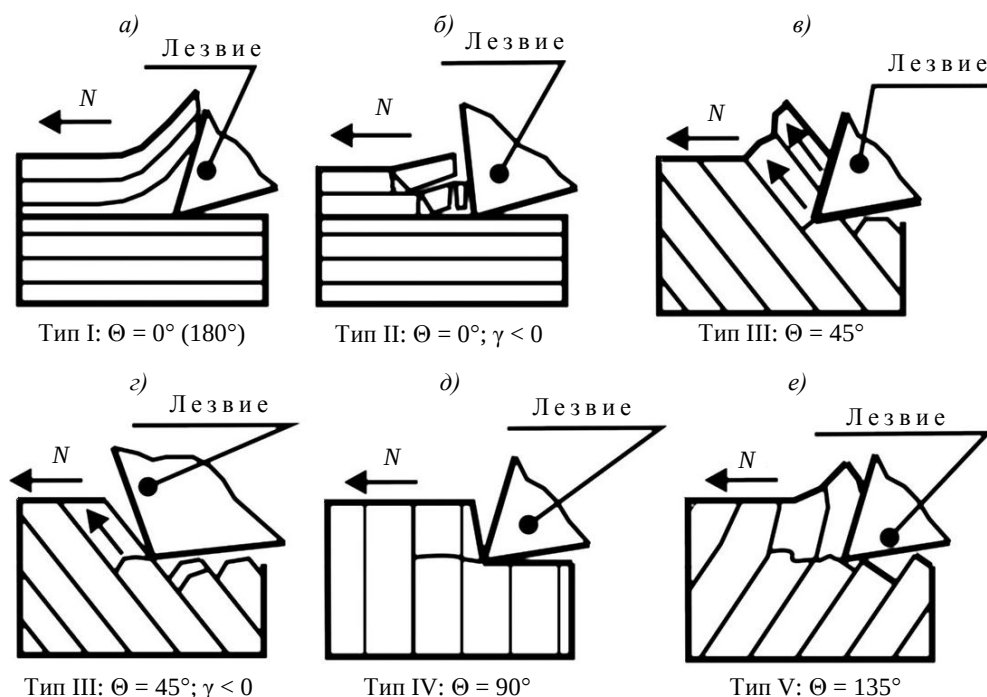


Рис. 2. Образование стружки и пыли в зависимости от угла армирования ПКМ [6] (N – направление схода стружки)

Желательно, чтобы угол заточки при резке был меньше или сопоставим с диаметром волокна. В противном случае волокна будут не перерезаться, а изгибаться с последующим изломом и образованием «бахромы».

Следует отметить, что при резке алмазным кругом, как правило, происходит резка по смешанным механизмам, так как алмазы в режущей части расположены хаотично. Поэтому при резке ПКМ с высоковязкой матрицей нужно обязательно использовать охлаждение данного процесса.

Особенности процесса резки алмазными кругами

Рабочая кромка алмазного диска состоит из мягкого сплава, основу которого на 80 % составляет медь. В нее вплавлены частицы алмаза. Размер этих частиц колеблется от сотых долей до 0,5 мм. Алмазные круги с крупными зернами алмазов могут резать быстрее, но они будут уже не соскабливать ПКМ с поверхности, а откалывать более крупные части, в результате чего качество поверхности становится намного хуже. Если принять, что 0,878 мг алмазов в 1 мм³ режущей зоны отрезного круга соответствует 100 %, то количество зерен алмазов, которые содержатся в рабочей зоне отрезного круга, колеблется в диапазоне от 25 до 200 % [21].

Основными технологическими параметрами при резке композиционных материалов являются:

- скорость резания, которая зависит от скорости вращения диска;
- усилие подачи образца при резании (скорость подачи);
- наличие подачи охлаждающей жидкости;
- геометрические размеры материала, определяемые условиями резки (при этом важную роль играют углы, под которыми находятся алмазные зерна при резке).

Понятно, что производительность процесса резания будет зависеть от скорости вращения алмазного диска и скорости подачи на 1 оборот диска. При этом скорость вращения диска ограничивается величиной, указанной в паспорте изготовителя. Так, например, для диска диаметром 250 мм производитель установил максимальную скорость 2674 об/мин. При этом во избежание разрушения диска рабочую скорость необходимо устанавливать менее указанной с учетом запаса прочности. Величина усилия подачи при резании должна быть достаточной, чтобы алмазные зерна резали материал, однако и не превышать значение, при котором алмазные зерна будут выдергиваться из связи. В том случае, если связующее обладает высокой вязкостью разрушения, могут происходить деформация и нагрев зоны резания, что также снижает возможность увеличения скорости подачи при резке. Схематично процесс резки материала алмазным кругом показан на рис. 3.

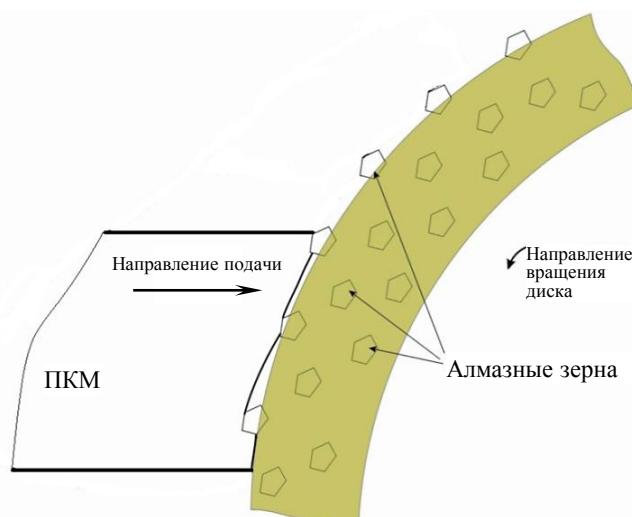


Рис. 3. Процесс резки ПКМ алмазным кругом [21]

Другим отрицательным эффектом при большом усилии является искривление диска из-за нагрева. Во избежание этого следует применять охлаждающую жидкость, что обеспечит охлаждение зоны резки и позволит избежать неприятных явлений. Таким

образом, выбор правильного режима резки и оптимального алмазного диска является основным требованием для осуществления качественной резки ПКМ.

На основании перечисленного ранее, а также исходя из опыта проведения работ можно сформулировать требования к отрезному абразивному кругу:

1. Режущая кромка отрезного абразивного круга должна иметь «острое» лезвие (подобно ножу), а не быть режущей плоскостью – в этом случае отрезной круг начинает рубить, а не резать (отрезной круг с двухсторонним коническим профилем – угловой согласно ГОСТ Р 53923–2010).

2. Для снижения усилия, необходимого для резания, размер отрезного круга должен обеспечивать угол резания к направлению армирующих волокон в диапазоне от 100–165 градусов.

3. Для механической обработки мелко- и в большинстве случаев среднесерийных партий изделий из ПКМ имеет смысл использовать абразивный круг на металлической подложке с алмазным напылением. Применение других типов напыления экономически нецелесообразно – экономия, полученная от использования недорогого режущего инструмента, не покрывает затраты на отработку технологии реза.

Требования к оборудованию (станку) для резки ПКМ отрезным абразивным кругом следующие:

1. Станок должен обеспечивать возможность раскручивания отрезного круга со скоростью не более 2700 об/мин (более высокая скорость раскрутки может привести к механическому разрушению существующих отрезных кругов).

2. Скорость подачи зависит как от диаметра отрезного круга, так и от характеристик обрабатываемого материала, но в среднем должна регулироваться в пределах от 0,01 до 3,00 мм/с. При этом наличие тактового режима (например, режима «3 мм вперед–2 мм назад»), применяемого для резки вязких металлов, для резания ПКМ необязательно.

3. Наличие водяного охлаждения режущего инструмента крайне желательно, поскольку оно не только позволяет избежать термодеструкции большей части ПКМ, но и удаляет получаемые при механической обработке стружку и пыль из рабочей зоны, а также дает возможность избежать изгиба в процессе реза для тонких (1,3 мм) отрезных кругов. Следует отметить, что водяное охлаждение прекрасно работает для большинства материалов на основе реактопластов, однако при этом для термопластов является бесполезным – например, при разрезании пластины из полиметилметакрилата отрезным кругом на материале образуется «бахрома».

Заключения

1. Механическая обработка при изготовлении образцов для контроля свойств материала, а также для обрезки по контуру деталей и сверления в них отверстий остается одним из этапов производства конструкций из ПКМ.

2. Для изготовления прямоугольных образцов в настоящее время, как правило, применяют резку алмазными кругами. Режимы резания, размеры алмазных зерен и их количество, а также применение охлаждающей жидкости влияют на качество поверхности и, следовательно, на достоверность определяемых характеристик при испытаниях.

3. При правильном выборе скорости резания, типа круга, размера и количества алмазных зерен можно изготавливать образцы, отвечающие требованиям ГОСТов на испытания и получение уровня характеристик, которые близки к истинным значениям материала.

Список источников

1. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
2. Каблов Е.Н. Для освоения космоса нужны новые материалы // Научная Россия. URL: <https://scientificrussia.ru/interviews/akademik-e-n-kablov-dlya-osvoeniya-kosmosa-nuzhny-povye-materialy> (дата обращения: 10.12.2021).
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
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. Раскутин А.Е., Хрульков А.В., Гирш Р.И. Технологические особенности механообработки композиционных материалов при изготовлении деталей конструкций (обзор) // Труды ВИАМ. 2016. № 9 (45). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-9-12-12.
6. Комплексная разработка методов повышения эффективности обработки труднообрабатываемых материалов за счет совершенствования режущих инструментов и условий их применения: отчет о научно-исследовательской работе / Сумск. гос. ун-т. Сумы: СумГУ, 2015. URL: <https://pandia.ru/text/80/580/14374-2.php> (дата обращения: 15.12.2021).
7. Минибаев М.И., Раскутин А.Е., Гончаров В.А. Особенности технологии изготовления образцов из ПКМ на станках с ЧПУ (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 1 (73). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-105-114.
8. Вавилин В.А., Пасечник К.А., Пушкарев А.Ю., Амельченко Н.А. Особенности механической обработки полимерных композиционных материалов // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2018. Т. 1. С. 12–14.
9. Тимошков П.Н., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Липкость и возможность использования препрегов для автоматизированных технологий (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 8 (68). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-38-46.
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: 16.12.2021). 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: 16.12.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
12. Хуанг Дж.-П., Юдин А.В., Тарасов И.В., Шевцов С.Н. Технология вакуумной инфузии в производстве композитных конструкций: проблемы и перспективы // Подготовка инженерных кадров в условиях цифровой трансформации: сборник науч. тр., посвящ. 80-летию РВПК ПАО «Роствертол» им. Б.Н. Слюсаря. Ростов н/Д: ДГТУ, 2019. С. 118–144.
13. Разработка методологии моделирования механической обработки отверстий в смешанных пакетах металл/композиционный материал: отчет о научно-исследовательской работе / рук. Д.В. Криворучко. Сумы: СумГУ, 2015. URL: <https://pandia.ru/text/80/642/96497-3.php> (дата обращения: 15.12.2021).
14. Грищенко Т.А., Мелюхов Н.И., Любушкин В.О. Применение гидроабразивной резки при обработке деталей из полимерных композиционных материалов // Вестник инженерной школы ДВФУ. 2017. № 2 (31). С. 49–55.
15. Елисеева А.В., Ровкин А.М., Тимошенко М.Д., Морев Д.С. Оптимальная обработка изделий из композиционных материалов // Молодой ученый. 2017. № 52 (186). С. 41–45.

16. Баурова Н.И., Макаров К.А. Механическая обработка деталей машин из полимерных композиционных материалов // *Технология металлов*. 2017. № 2. С. 15–19.
17. Андреев М.В., Шитюк А.А. Особенности высокоскоростной обработки полимерных композиционных материалов // *Ползуновский альманах*. 2016. № 4. С. 89–93.
18. Митясов Л.В. Особенности обработки углепластика // *Главный механик*. 2018. № 6. С. 6.
19. Зубарев Ю.М., Приемышев А.В., Заостровский А.С. Особенности технологии механической обработки углепластиков // *Science intensive technologies in mechanical engineering*. 2016. No. 5. P. 30–33.
20. Приписнов Я.А., Гришина О.И. Современные методы механической обработки композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2018. № 10 (70). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-53-61.
21. Особенности алмазной резки камня. URL: <https://k-mechanism.ru/osobennosti-processa-almaznoj-rezki-kamnya.html> (дата обращения: 15.12.2021).

References

1. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
2. Kablov E.N. New materials are needed for space exploration. *Nauchnaya Rossiya*. Available at: <https://scientificrussia.ru/interviews/akademik-e-n-kablov-dlya-osvoeniya-kosmosa-nuzhny-novye-materialy> (accessed: December 10, 2021).
3. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577 / 2071-9140-2020-0-4-47-58.
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. Raskutin A.E., Khrulkov A.V., Girsh R.I. Technological features of machining of composite materials when manufacturing details of designs (review). *Trudy VIAM*, 2016, no. 9, paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 16, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-9-12-12.
6. *Integrated development of methods for improving the efficiency of processing hard-to-cut materials by improving cutting tools and the conditions for their use*: Report on the research work. Sumy, 2015. Available at: <https://pandia.ru/text/80/580/14374-2.php> (accessed: December 15, 2021).
7. Minibaev M.I., Raskutin A.E., Goncharov V.A. Peculiarities of technology production specimens of PCM on CNC machines (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 1 (73), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 16, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-105-114.
8. Vavilin V.A., Pasechnik K.A., Pushkarev A.Yu., Amelchenko N.A. Features of mechanical processing of polymer composite materials. *Aktualnye problemy aviatsii i kosmonavтики*, 2018, vol. 1, pp. 12–14.
9. Timoshkov P.N., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. Stickiness and possibility of using prepregs for automated technologies (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 8 (68), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 25, 2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-38-46.
10. Timoshkov P.N., Khrulkov A.V., Yazvenko L.N., Usacheva M.N. Composite materials for non-autoclave technology (review). *Proceedings of VIAM*. 2018, no. 3 (63). Art. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 16, 2021). 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: <http://journal.viam.ru> (accessed: December 16, 2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-23.

12. Huang J.-P., Yudin A.V., Tarasov I.V., Shevtsov S.N. Vacuum infusion technology in the production of composite structures: problems and prospects. *Training of engineering personnel in the context of digital transformation: a collection of scientific works*. Rostov-on-Don: DSTU, 2019, pp. 118–144.
13. *Development of a methodology for modeling the machining of holes in mixed metal/composite packages. Conducting research and development of a model of boundary phenomena in the processing of mixed packages on the example of the drilling process: Report on the research work*. Available at: <https://pandia.ru/text/80/642/96497-3.php> (accessed: December 15, 2021).
14. Grishchenko T.A., Melyukhov N.I., Lyubushkin V.O. The use of waterjet cutting in the processing of parts from polymer composite materials. *Vestnik inzhenernoy shkoly DVFU*, 2017, no. 2 (31). pp. 49–55.
15. Eliseeva A.V., Rovkin A.M., Timoshenko M.D., Morev D.S. Optimal processing of products from composite materials. *Molodoy uchenyy*, 2017, no. 52 (186), pp. 41–45.
16. Baurova N.I., Makarov K.A. Machining of machine parts from polymer composite materials. *Tekhnologiya metallov*, 2017, no. 2, pp. 15–19.
17. Andreev M.V., Shityuk A.A. Features of high-speed processing of polymer composite materials. *Polzunovskiy almanakh*, 2016, no. 4. S. 89–93.
18. Mityasov L.V. Features of processing carbon fiber. *Glavnyy mekhanik*, 2018, no. 6, p. 6.
19. Zubarev Yu.M., Priemyshev A.V., Zaostrovsky A.S. Features of the technology of mechanical processing of carbon fiber. *Science intensive technologies in mechanical engineering*, 2016, no. 5, pp. 30–33.
20. Pripisnov Ya.A., Grishina O.I. Modern methods of mechanical processing of composite materials (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 10 (70), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 16, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-53-61.
21. *Features of diamond cutting of stone*. Available at: <https://k-mechanism.ru/osobennosti-processa-almaznoj-rezki-kamnya.html> (accessed: December 15, 2021).

Информация об авторах

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

Гуляев Иван Николаевич, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мишкин Сергей Игоревич, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ivan A. Khrulkov, Leading engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ivan N. Gulyaev, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergey I. Mishkin, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 30.12.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.01.2022.

The article was submitted 30.12.2021; approved and accepted for publication after reviewing 12.01.2022.

Научная статья

УДК 669.018.95

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-32-41

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА ПОСЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

А.Н. Луценко¹, И.Ю. Ефимочкин¹, Н.С. Моисеева¹

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

Аннотация. Рассмотрено влияние одностороннего высокотемпературного нагрева на структуру и фазовый состав поверхности металлического композиционного материала на основе молибдена, упрочненного дисперсными частицами оксида Al_2O_3 . Температура воздействия находилась в диапазоне от 1300 до 2050 °С. С применением растровой электронной микроскопии проведен анализ микроструктуры, методом рентгеноспектрального микроанализа определен локальный элементный состав, а методом рентгеноструктурного анализа исследован фазовый состав поверхности образцов в исходном состоянии и после высокотемпературного нагрева.

Ключевые слова: металлический композиционный материал, высокотемпературный композиционный материал на основе молибдена, высокотемпературный нагрев, микроструктура, локальный элементный состав, фазовый состав, искровое плазменное спекание

Для цитирования: Луценко А.Н., Ефимочкин И.Ю., Моисеева Н.С. Исследование закономерности формирования структуры металлического композиционного материала на основе молибдена после высокотемпературного воздействия // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-32-41.

Scientific article

STUDY MECHANISM OF CREATION STRUCTURE ON COMPOSITE MATERIAL BASED ON MOLYBDENUM AFTER HIGH-TEMPERATURE INFLUENCE

A.N. Lutsenko¹, I.Yu. Efimochkin¹, N.S. Moiseeva¹

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

Abstract. High-temperature influence on composite material based on molybdenum hardened with dispersed particles of Al_2O_3 oxide structure and phase composition is considered. Temperature was change in the range from 1300 to 2050 °C. With scanning electron microscopy application microstructure analysis is carried out, by X-ray microanalysis means local element composition is defined, also by diffraction analysis means samples surface phase composition in an initial condition and after impact is investigated.

Keywords: metal composite material, high-temperature molybdenum based composite, high temperature heating, microstructure, local element composition, phase composition, spark plasma agglomeration

For citation: Lutsenko A.N., Efimochkin I.Yu., Moiseeva N.S. Study mechanism of creation structure on composite material based on molybdenum after high-temperature influence. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-32-41.

Введение

В настоящее время значительная часть аэрокосмических материалов работает при одновременном воздействии химически активной среды, высоких тепловых и механических нагрузок. Такие условия приводят к ухудшению теплозащитных и прочностных свойств материала. Одним из направлений современных исследований в области создания новых материалов является поиск и разработка перспективных керамических и композиционных материалов для работы в экстремальных условиях эксплуатации при температурах $>1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такие материалы смогут работать при температурах выше рабочих температур, характерных для традиционных никелевых и титановых жаропрочных сплавов.

Материалы, способные работать при повышенных температурах, должны обладать следующим комплексом свойств:

- высокая температура плавления и фазовая стабильность в широком диапазоне температур, высокая окислительная устойчивость;
- высокая теплопроводность материала, способствующая отводу тепла от сильноперегретых областей материала;
- высокая прочность, в том числе при рабочих температурах. Материал также должен работать в коррозионно-активной среде, которая создается за счет продуктов сгорания топлива, при высоких температурах [1].

Молибден и его современные малолегированные сплавы, являющиеся однофазными и представляющие собой твердые растворы молибдена с элементами IV и V групп Периодической системы химических элементов (танталом, ниобием, цирконием, титаном и др.), обладают высокими жаростойкостью и жаропрочностью, поэтому используются в конструкциях, работающих при повышенных температурах [2–4].

Молибденовые сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью в расплавах щелочных металлов и в их парах, поэтому их применяют в силовых установках космических аппаратов [5, 6].

Эксплуатационные свойства, в частности жаропрочность, однофазных сплавов на основе молибдена можно повысить традиционным путем – за счет легирования, а также благодаря использованию специальных технологических приемов при деформации материала [7, 8]. Однако имеются существенные ограничения, связанные с низкой деформируемостью молибденовых сплавов [9]. При этом большая часть элементов, которые могли бы использоваться для легирования молибдена с целью повышения прочностных характеристик, охрупчивают его [5, 6].

Существенным недостатком молибдена и его сплавов, который ограничивает их применение в высокотемпературных установках, является низкая стойкость к окислению [6]. Оксид молибдена (MoO_3), образующийся в окислительной среде, при температуре $>593,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ обладает высоким давлением насыщенного пара и сублимирует с высокой скоростью [10, 11]. Поверхность изделий нуждается в защите от окисления, поэтому в отдельных конструкциях сплавы на основе молибдена используют с покрытием.

Стойкость материала к окислению может быть повышена при введении в состав компонентов, образующих при окислении вязкие стекла, которые препятствуют диффузии кислорода в более глубокие слои материала.

Весьма перспективным материалом, способным работать в экстремальных условиях эксплуатации, является материал на основе силицидов молибдена с высокой температурой плавления. Силициды молибдена характеризуются высокими температурой плавления и прочностью, хорошим сопротивлением ползучести и высокой окислительной стойкостью при повышенных сопротивлениях. Высокая стойкость к окислению связана с образованием боросилицида молибдена (Mo_5SiB_2), который способствует образованию сплошного вязкого боросиликатного слоя, имеющего самовосстанавливающие свойства [12].

После соответствующей обработки такие сплавы проявляют механические свойства, сопоставимые со свойствами аналогичных сплавов на основе молибдена, и при этом характеризуются достаточно высокой стойкостью к окислению при повышенных температурах (815,6–1371,1 °С) [13]. Такое сочетание механических свойств и стойкости к окислению позволяет использовать эти материалы в конструкциях, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах.

Наряду с применяемыми в настоящее время для изготовления работающих при высоких температурах деталей сплавами на основе молибдена может быть использован металлический композиционный материал (МКМ) на основе Мо, упрочненный дисперсными частицами оксида Al_2O_3 , который также отвечает указанным ранее требованиям [13]. Оксид Al_2O_3 в мелкодисперсной форме не только повышает жаропрочность, но и значительно улучшает пластичность сплава. Металлический композиционный материал на основе молибдена в основном производят методами порошковой металлургии: исходные металлические порошки получают путем механического легирования. Далее порошки консолидируют прессованием и спеканием, горячим изостатическим прессованием, экструзией или другими способами [3, 14].

В результате агрессивного воздействия на материал химически активной среды происходит катастрофическое снижение теплозащитных свойств. Основной механизм разрушения теплозащитных свойств – окисление поверхности материала. При совместном воздействии тепловых и механических нагрузок происходят эрозия материала, а также его сублимация, оплавление и испарение за счет сил трения и градиента давления. Результатом такого воздействия являются унос продуктов деструкции и потеря массы материала, а также снижение теплозащитных свойств.

Натурные испытания образцов для оценки перспективных материалов – один из основных этапов в разработке аппаратов, но чрезвычайно затратный и сложный в организации. Поэтому наиболее простым вариантом, позволяющим осуществлять оценку окислительной и абляционной стойкости материалов, является применение различных установок, имитирующих условия полета, например воздействие пламенем горелки, высокотемпературные камерные печи, высокотемпературные аэродинамические трубы и т. д.

Цель данной работы – исследование влияния одностороннего высокотемпературного нагрева на изменение структурно-фазового состояния поверхности МКМ на основе молибдена, проведение оценки изменения фазового состава и образования защитного поверхностного слоя, его толщины и морфологии.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных проблем 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» и 12.3. «Металлические композиционные материалы (МКМ) на основе Nb, Mo и их интерметаллидов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [15, 16].

Материалы и методы

Объектом исследования является модельный высокотемпературный композиционный материал на основе системы Mo–Si–B, упрочненный дисперсными частицами оксида Al_2O_3 . Металлический композиционный материал получен методом механохимического синтеза с последующей консолидацией порошков методами искрового плазменного спекания [17].

Образцы представляют собой плитки размером 55×55×10 мм. Температурное воздействие направлено в центр пластины перпендикулярно поверхности.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСА) выполнен методом рентгеновской дифракции с применением монохроматического $Co\ K_\alpha$ -излучения (дифрактометр

Empyrean, линейный режим счетчика). Расшифровка дифрактограмм проведена с помощью специализированной программы HighScore и базы данных PDF-2. Дифрактограммы представлены в координатах «интенсивность–угловое положение 2θ ».

Определение локального химического состава образцов проведено в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309–2015 методами качественного и количественного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и анализа микроструктуры на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10, оснащенный энергодисперсионным спектрометром X-Max с применением калибровки по сертифицированным эталонам. Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа – от Be (атомный номер $Z = 4$) до U ($Z = 92$), для количественного анализа – от Na ($Z = 11$) до U ($Z = 92$). Локальность анализа: $\sim 1 \text{ мкм}^2$. Глубина анализа: $\sim 1 \text{ мкм}$.

Результаты и обсуждение

В ходе эксперимента температура воздействия находилась в интервале от 1300 до 2050 °С. Поверхность образцов после воздействия неоднородная, следует отметить следы интенсивного испарения продуктов окисления в виде лопнувших пузырьков, а также в виде застывших капель, удаленных от центральной части образца. На поверхности образцов после испытаний можно выделить несколько визуально различающихся зон с разными температурами воздействия. Следует отметить значительное различие в характере абляции в наиболее нагретом месте и на периферии. В центральной части образца формируется область непосредственного воздействия высокотемпературного нагрева с материалом, которая увеличивается с повышением температуры воздействия. В этой части можно заметить деструкцию материала, его унос.

Все образцы выдержали испытания; трещины, сколы и прожог на поверхности не обнаружены. Значительную эрозию материала наблюдали при температуре воздействия $>1950 \text{ °C}$ в центральной части образца, т. е. в наиболее нагретом месте.

Съемку рентгенограмм, микроструктурные исследования и локальный химический анализ проводили непосредственно в поверхностных слоях в различных областях высокотемпературного воздействия (рис. 1).

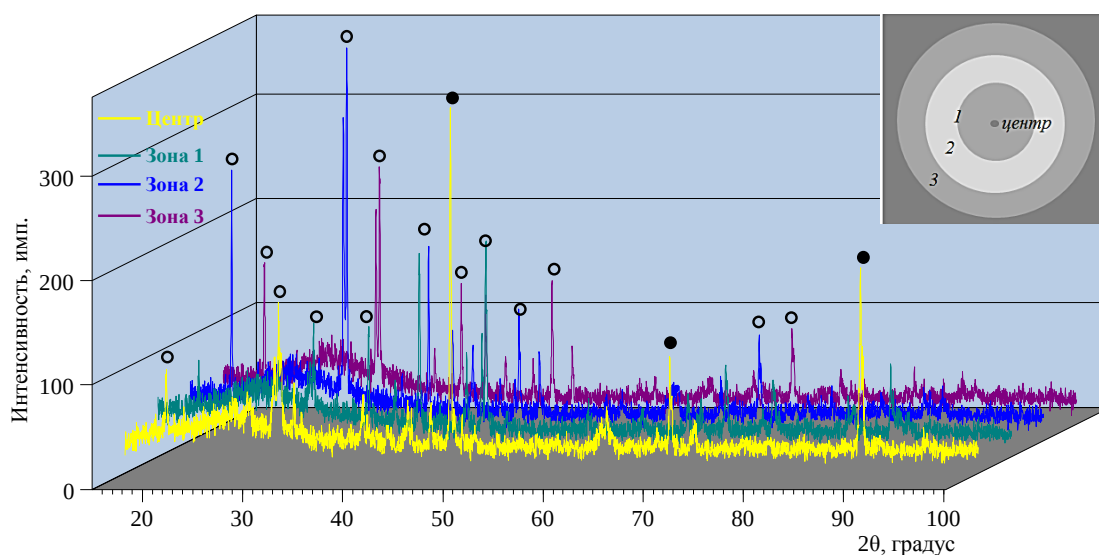


Рис. 1. Дифрактограммы различных зон образца из металлического композиционного материала при температуре воздействия 1900 °С; ● – твердый раствор на основе молибдена; О – муллит

На первом этапе проводили исследование материала в исходном состоянии, до воздействия. Основной фазой исследуемого материала в исходном состоянии является твердый раствор на основе молибдена с ОЦК-решеткой, также присутствует борид Mo_5SiB_2 .

При низкой температуре воздействия в структуре материала сохраняются фазы исходного состава: твердый раствор на основе молибдена и борид Mo_5SiB_2 , а также образуются продукты окисления. На рентгенограммах образца после такого воздействия обнаружены линии низкотемпературного кристобалита SiO_2 и муллита $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_{10-x}$, где x меняется от 0,2 до 0,9, и кварц SiO_2 [18].

В образцах, подвергшихся воздействию при температуре $>1500^\circ\text{C}$, на рентгенограммах присутствует гало от аморфной фазы, что свидетельствует об образовании стекловидного слоя.

При температуре воздействия $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$ во всех зонах основными фазами поверхностного слоя являются муллит и твердый раствор на основе молибдена, в зоне минимального температурного воздействия обнаружен оксид MoO_2 в малом количестве. При такой температуре воздействия изменения происходят лишь в приповерхностных слоях. Изменений в объеме материала и образования переходных слоев с измененной структурой по данным оптической металлографии не выявлено.

При более высокой температуре воздействия ($>1700^\circ\text{C}$) фазовый состав поверхности материала представлен муллитом, твердым раствором на основе молибдена с ОЦК-решеткой и аморфной фазой. Обнаружены оксиды MoO_3 и MoO_2 в малом количестве.

На рис. 1 приведены дифрактограммы исследуемого материала после высокотемпературного воздействия при температуре 1900°C для различных участков поверхности образца. Из дифрактограмм видно, что интенсивность линий муллита увеличивается от центральной части образца к периферии. В центральной части, где температура воздействия максимальная, линии муллита менее интенсивные, чем на периферии образца, где температура несколько меньше, чем в центральной части.

Такое же изменение количества муллита наблюдают при уменьшении температуры воздействия. Так, в области максимального воздействия (центр образца) при температуре до 1700°C муллит является основной фазой, а уже при температуре воздействия 1700°C и более основной фазой с линиями наибольшей интенсивности является твердый раствор на основе молибдена (рис. 2). Таким образом, на поверхности образца происходит перераспределение фаз. В области меньших температур количество муллита больше, чем в центральной части, где температура воздействия максимальная.

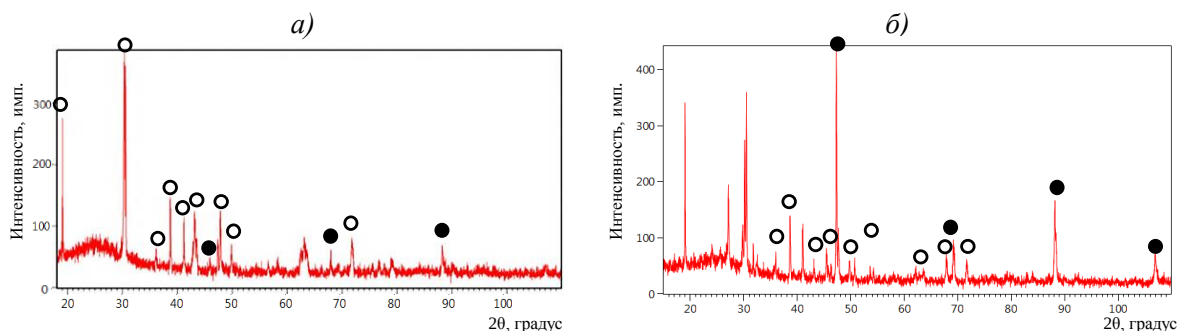


Рис. 2. Дифрактограммы образцов из металлического композиционного материала после воздействия при температуре 1500°C (а) и 1700°C (б); ● – твердый раствор на основе молибдена; ○ – муллит

По результатам микроструктурных исследований установлено, что на поверхности всех образцов после высокотемпературного воздействия формируется стеклообразный слой. Толщина такого слоя неравномерная: в области максимально высокой температуры она минимальная и наблюдают лишь отдельные участки стекловидного слоя, а в области минимального температурного воздействия наблюдают максимальные толщину и сплошность стекловидного слоя (рис. 3, в). Активное испарение стекловидного слоя начинается с температуры воздействия >1800 °С.

Результаты МРСА показали, что поверхностный слой обогащен алюминием и кремнием. В неокисленной области сохраняются твердый раствор на основе молибдена, а также сферические частицы, обогащенные кремнием и алюминием. Объемная доля таких частиц увеличивается при повышении температуры воздействия (рис. 3).

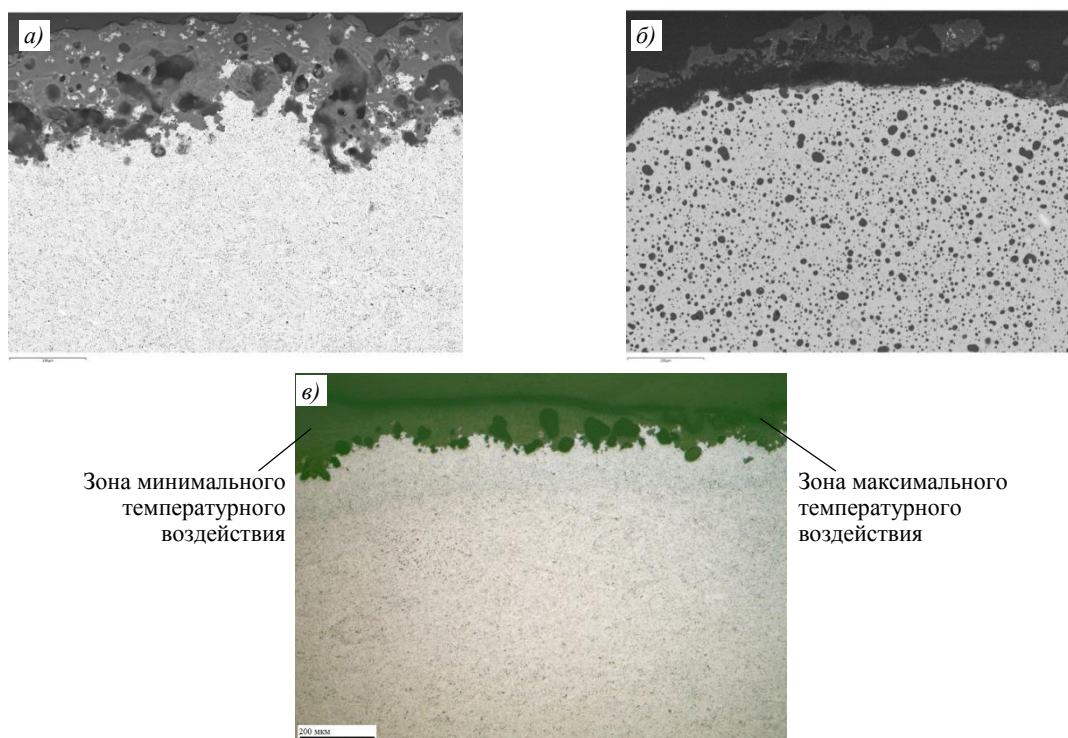


Рис. 3. Микроструктуры (а, б – $\times 2000$; в – $\times 100$) образцов из металлического композиционного материала после воздействия при температурах 1500 (а), 2000 (б) и 1950 °С (в)

При температуре воздействия >1900 °С под стекловидным слоем формируется переходный слой, обедненный окисленным компонентом. В результате уноса барьерного стекловидного слоя происходит окисление объема материала, формируется слой, обогащенный кислородом и молибденом (рис. 4). В объеме материала наблюдают дефекты в виде пустот. Средний размер и объем таких пустот увеличиваются при повышении температуры воздействия (от периферии образца к центральной части). В зоне максимального температурного воздействия количество этих дефектов становится максимальным. По-видимому, появление таких пустот связано с выходом на поверхность газообразных продуктов реакции окисления.

Высокотемпературное воздействие на МКМ на основе молибдена приводит к изменению его фазового состава и микроструктуры, а также к окислению поверхности. В зоне наибольшего температурного воздействия на окисленной поверхности формируются крупные неоднородности, связанные с испарением боросиликатного стекла.

В результате высокотемпературного воздействия при низкой температуре происходит окисление материала, образуются оксиды MoO_2 , SiO_2 и муллит. Образования

защитного стекловидного слоя на поверхности материала не наблюдают. Формирование такого слоя начинается при температуре 1500 °С с сохранением в структуре оксида MoO_2 . При этом продукты окисления SiO_2 и муллит содержатся в малом количестве.

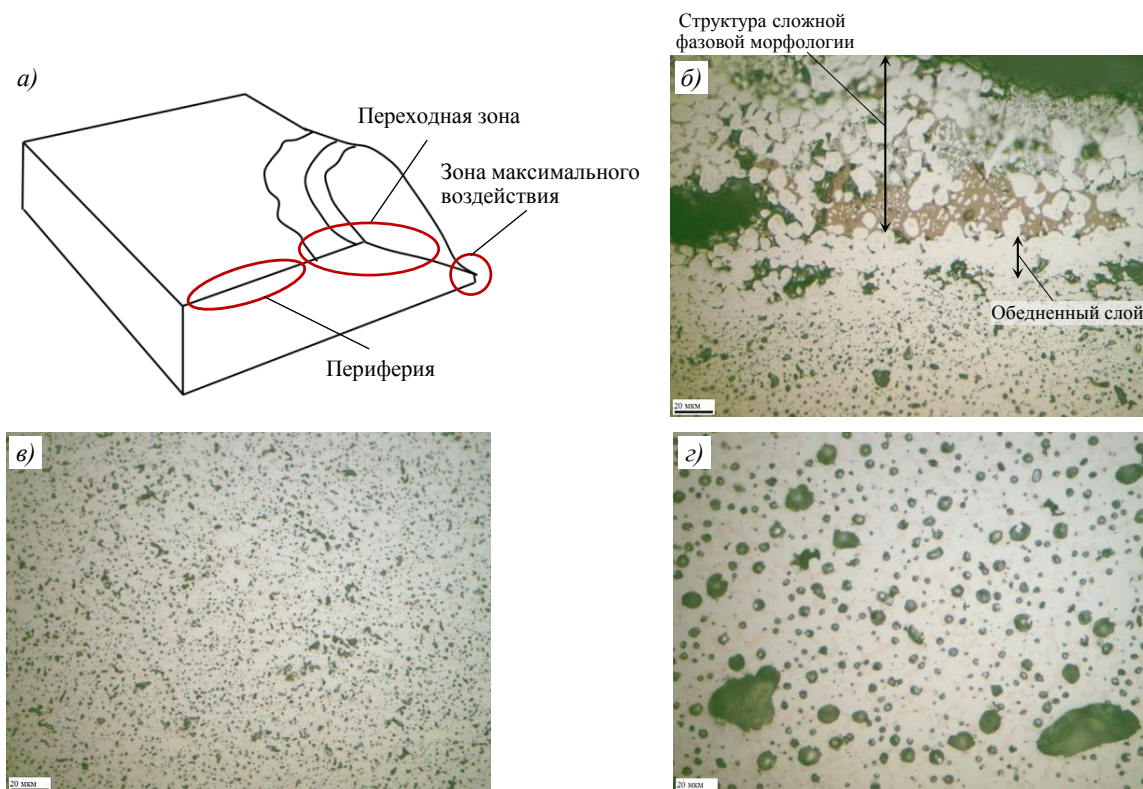


Рис. 4. Схема исследования (а) и микроструктуры ($\times 500$) образцов из металлического композиционного материала после воздействия при температуре 2000 °С в переходной зоне (б), зонах минимального (в) и максимального воздействия (г)

При температуре воздействия >1700 °С происходит изменение количественного соотношения основных фаз. Так, при температуре <1700 °С основной фазой является муллит, фазой с меньшей объемной долей – молибден, а при температуре >1700 °С – наоборот. Это свидетельствует о стоке муллита от области максимального воздействия к периферии образца.

При температуре 1700 °С и более в структуре появляется оксид MoO_3 . Как известно, триоксид MoO_3 сублимирует с поверхности с высокой скоростью [17, 18]. В результате испарения триоксида молибдена на поверхности остаются кремний и бор, которые образуют защитную боросиликатную фазу. Вязкое боросиликатное стекло препятствует диффузии кислорода в объем материала и его окислению. При температуре воздействия >1700 °С происходит абляция защитного стекловидного слоя, что приводит к эрозии материала в области, подвергшейся значительному термическому влиянию. При температуре воздействия 1900–2050 °С на поверхности материала сохраняются лишь отдельные участки защитного стекловидного слоя.

Потеря защитного слоя способствует формированию пористой поверхности в результате выхода газообразных продуктов реакции окисления материала. Под стекловидным слоем формируется измененный окисленный слой твердого раствора на основе молибдена.

Муллит и защитная стекловидная фаза в большом количестве сохраняются в зонах минимального температурного воздействия.

Заключения

Исследовано изменение структурно-фазового состояния поверхностного слоя МКМ на основе молибдена в процессе высокотемпературного воздействия.

В процессе высокотемпературного воздействия происходит окисление поверхностных слоев материала. Одновременно с повышением температуры воздействия наблюдают конкурирующие процессы на поверхности и в приповерхностных слоях износа (абляция и эрозия поверхностных слоев).

Особенности формирования и изменения поверхностного слоя при высокотемпературном воздействии заключаются в следующем: при температурах воздействия до 1700 °С идет процесс окисления поверхностного слоя с образованием оксидов MoO_3 , SiO_2 и муллита; оксид MoO_3 испаряется с поверхности при температурах >1700 °С, в результате чего поверхность обогащается кремнием и бором, которые формируют барьерный стекловидный слой; наличие барьерного слоя препятствует окислению поверхности; при температуре воздействия 1900–2050 °С начинается абляция защитного слоя с поверхности, что приводит к формированию пористой поверхности, стимулирует активное окисление молибдена с образованием газофазных продуктов и вызывает увеличение толщины измененного приповерхностного слоя.

Благодаря формированию стабильного структурно-фазового состава поверхностного слоя исследованный материал сохраняет термостабильность и устойчивость в процессе воздействия высоких температур (1650–2050 °С).

Список источников

1. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
2. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Осин И.В. и др. Исследование возможности получения высокоэнтропийного сплава VNbMoTaW путем смешивания элементарных порошков с дальнейшим компактированием методом гибридного искрового плазменного спекания // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 12–20. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-12-20.
3. Моргунова Н.Н., Клыпин Б.А., Бояршинов В.А. и др. Сплавы молибдена. М.: Металлургия, 1975. 392 с.
4. Амбарцумян Р.С. Тугоплавкие материалы в машиностроении: справочник / под ред. А.Т. Туманова, К.И. Портного. М.: Машиностроение, 1967. 392 с.
5. Молибден: сб. статей / пер. с англ. под ред. А.К. Натансона. М.: Изд-во иностр. л-ры, 1959. 304 с.
6. Свойства элементов: справочник / под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
7. Middlemas M.R., Cochran J.K. The microstructural engineering of Mo–Si–B alloys produced by reaction synthesis // Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. 2010. Vol. 62. No. 10. P. 20–24. DOI: 10.1007/s11837-010-0150-3.
8. Majumdar S., Schliephake D., Gorr B., Christ H.-J., Heilmaier M. Effect of Yttrium Alloying on Intermediate to High-Temperature Oxidation Behavior of Mo–Si–B Alloys // Metallurgical and Materials Transactions A. 2013. Vol. 44. No. 5. P. 2243–2257.
9. Батиенков Р.В., Большакова А.Н., Ефимочкин И.Ю. Проблема низкотемпературной пластичности молибдена и сплавов на его основе (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 3 (63). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-12-17.
10. Perepezko J.H., Sakidja R. Environmental Resistance of Mo–Si–B Alloys and Coatings // Oxidation of Metals. 2013. Vol. 80. P. 207–218. DOI: 10.1007/s11085-013-9373-3.
11. Chollacoop N., Alur A.P., Kumar K.S. Microstructural Finite Element Analysis of Mo–Si–B Alloy in High Temperature Applications // Journal of Visualization. 2005. Vol. 8. No. 4. P. 292.

12. Jung J.-I., Zhou N., Luo J. Effects of sintering aids on the densification of Mo–Si–B alloys // *Journal of Materials Science*. 2012. Vol. 47. No. 24. P. 8308–8319.
13. Карашаев М.М., Базылева О.А., Шестаков А.В., Овсепян С.В. Технологические основы создания металлических композиционных материалов, армированных оксидными и интерметаллидными частицами // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 3 (60). С. 29–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-29-36.
14. Jéhanno P., Heilmaier M., Kestler H. et al. Assessment of a Powder Metallurgical Processing Route for Refractory Metal Silicide Alloys // *Metallurgical And Materials Transactions A*. 2005. Vol. 36A. No. 3. P. 515–523.
15. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
16. 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.
17. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-318-328.
18. Schneider H., Schreuer J., Hildmann B. Structure and properties of mullite – a review // *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. No. 28. P. 329–344.

References

1. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, pp. 24.
2. Trofimenko N.N., Efimochkin I.Yu., Osin I.V., Dvoretzky R.M. The research of the possibility of high entropy alloy VNbMoTaW production by mixing elementary powders with further hybrid spark plasma sintering. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 12–20. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-12-20.
3. Morgunova N.N., Klypin B.A., Boyarshinov V.A. et al. *Alloys of molybdenum*. Moscow: Metallurgy, 1975, 392 p.
4. Ambartsumyan R.S. *Refractory materials in mechanical engineering*: reference. Ed. A.T. Tumanov, K.I. Portnoy. Moscow: Mashinostroenie, 1967, 392 p.
5. *Molybdenum*: collection Articles. Trans. from Engl. Ed. A.K. Nathanson. Moscow: Foreign Literature Publ., 1959, 304 p.
6. *Properties of elements*: reference. Ed. M.E. Drits. Moscow: Metallurgy, 1985, 672 p.
7. Middlemas M.R., Cochran J.K. The microstructural engineering of Mo–Si–B alloys produced by reaction synthesis. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2010, vol. 62, no. 10, pp. 20–24. DOI: 10.1007/s11837-010-0150-3.
8. Majumdar S., Schliephake D., Gorr B., Christ H.-J., Heilmaier M. Effect of Yttrium Alloying on Intermediate to High-Temperature Oxidation Behavior of Mo–Si–B Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013, vol. 44, no. 5, pp. 2243–2257.
9. Batiyenko R.V., Bolshakova A.N., Efimochkin I.Yu. The problem of low-temperature plasticity of molybdenum and alloys based on it (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 3 (63), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 28, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-12-17.
10. Perepezko J.H., Sakidja R. Environmental Resistance of Mo–Si–B Alloys and Coatings. *Oxidation of Metals*, 2013, vol. 80, pp. 207–218. DOI: 10.1007/s11085-013-9373-3.
11. Chollacoop N., Alur A.P., Kumar K.S. Microstructural Finite Element Analysis of Mo–Si–B Alloy in High Temperature Applications. *Journal of Visualization*, 2005, vol. 8, no. 4, pp. 292.
12. Jung J.-I., Zhou N., Luo J. Effects of sintering aids on the densification of Mo–Si–B alloys. *Journal of Materials Science*, 2012, vol. 47, no. 24, pp. 8308–8319.

13. Karashaev M.M., Bazyleva O.A., Shestakov A.V., Ovsepyan S.V. Technological principles for the development of metal composite materials reinforced with oxide and intermetallic particles. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 29–36. DOI:10.18577/2071-9140-2020-0-3-29-36
14. Jéhanno P., Heilmaier M., Kestler H. et al. Assessment of a Powder Metallurgical Processing Route for Refractory Metal Silicide Alloys. *Metallurgical And Materials Transactions A*, 2005, vol. 36A, no. 3, pp. 515–523.
15. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
16. 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.
17. Grashchenkov D.V., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. High-temperature metal-matrix composite materials reinforced with particles and fibers of refractory compounds. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-318-328.
18. Schneider H., Schreuer J., Hildmann B. Structure and properties of mullite – a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, no. 28, pp. 329–344.

Информация об авторах

Луценко Алексей Николаевич, заместитель начальника Испытательного центра, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ефимочкин Иван Юрьевич, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

Aleksey N. Lutsenko, Deputy Head of Testing Center, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ivan Yu. Efimochkin, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 28.12.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.01.2022.

The article was submitted 28.12.2021; approved and accepted for publication after reviewing 17.01.2022.

Научная статья

УДК 677.523

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-42-51

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ НАГРЕВОВ

Е.В. Степанова¹, В.Г. Максимов¹, Ю.А. Ивахненко¹

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

Аннотация. С применением метода просвечивающей оптической микроскопии в поляризованном свете исследованы изменения внутренней структуры различных оксидных керамических волокон при воздействии высокотемпературных нагревов. Выявлена полная перестройка структуры всех исследованных волокон в процессе высокотемпературных выдержек. Установлены существенные отличия в ходе рекристаллизации между волокнами разного типа. У муллитовых составов обнаружена стабилизация структуры рекристаллизации на стадии образования умеренно крупных зерен, разделенных стабильными большеугловыми (до 90 градусов) границами.

Ключевые слова: оксидные керамические волокна, структура, золь-гель метод, температура, оптическая микроскопия, рекристаллизация

Для цитирования: Степанова Е.В., Максимов В.Г., Ивахненко Ю.А. Изменения структуры оксидных керамических волокон при воздействии высокотемпературных нагревов // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-42-51.

Scientific article

CHANGES IN THE STRUCTURE OF OXIDE CERAMIC FIBERS WHEN EXPOSED TO HIGH TEMPERATURE HEATS

E.V. Stepanova¹, V.G. Maksimov¹, Yu.A. Ivakhnenko¹

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

Abstract. Using the method of transmission optical microscopy in polarized light, changes in the internal structure of various oxide ceramic fibers under the influence of high-temperature heats were investigated. Complete restructuring of the structure of all examined fibers in the process of high-temperature exposure was revealed. Significant differences were established during recrystallization between fibers of different types. Mullite compositions showed stabilization of the recrystallization structure at the stage of formation of moderately large grains separated by stable large-angle (up to 90°) borders.

Keywords: oxide ceramic fibers, structure, sol-gel method, temperature, optical microscopy, recrystallization

For citation: Stepanova E.V., Maksimov V.G., Ivakhnenko Yu.A. Changes in the structure of oxide ceramic fibers when exposed to high temperature heats. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-42-51.

Введение

С развитием научно-технического прогресса в различных отраслях промышленности, таких как нефтехимическая, металлургическая, автомобильная и ряде других, требуются новые материалы [1–3], способные при воздействии высокотемпературных эксплуатационных нагревов сохранять свою работоспособность. Одними из востребованных и перспективных являются оксидные керамические волокнистые материалы [4–8], которые нашли широкое применение в качестве керамических фильтров для очистки и фильтрования газов, расплавов металлов, а также в качестве огнеупоров, нагревательных печей и др., поскольку надежно работают при воздействии агрессивных сред, высокого давления, имеют низкую теплопроводность, обладают высокой химической и термостойкостью [9–11].

Высокотемпературные оксидные керамические волокна (рис. 1; обзорные фото сделаны на сканирующем электронном микроскопе – СЭМ), к которым можно отнести волокна на основе оксидов кремния, кальция, магния, алюминия, тория и др., являются одним из основных компонентов для создания высокотемпературных материалов, имеющих высокую прочность и температуру эксплуатации $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также для изготовления материалов на основе металлических и неметаллических матриц [12–20].

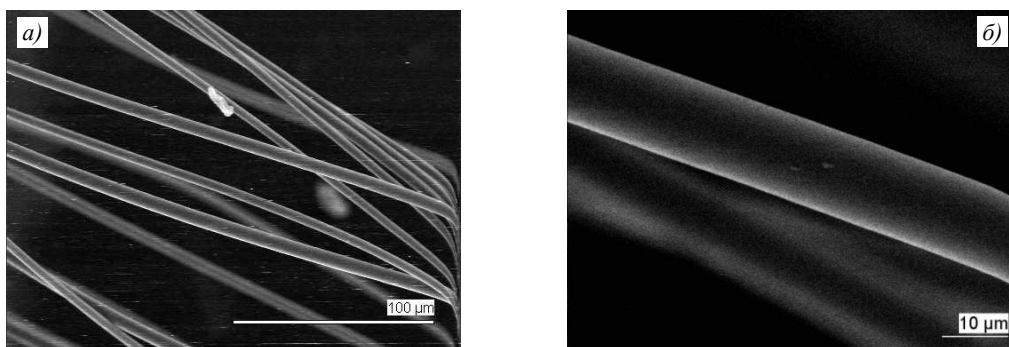


Рис. 1. Микрофотографии (СЭМ) комплекса (а) и единичного оксидного керамического волокна (б), полученных золь-гель методом

Основным полуфабрикатом для изготовления керамического оксидного волокнистого материала являются оксидные волокна, полученные золь-гель методом из растворов или вытяжкой из расплавов. С использованием данных технологий волокна требуемого состава производят пиролизом ксерогеля, полученного путем гелирования и сушки заготовки, отформованной из раствора, приготовленного на основе золь-прекурсоров. Исходные золи, используемые для приготовления растворов, получают на основе водных растворов прекурсоров, модифицированных органическими полимерами. Альтернативой золь-гель технологии является получение волокон вытяжкой из расплавов неорганических оксидов [21, 22].

Преимуществами золь-гель метода являются высокая степень гомогенизации исходных компонентов и протекание основных процессов при низких температурах, что улучшает технологичность, фондоемкость и энергоэффективность процесса.

Высокая термическая и химическая стабильность конечного керамического материала, а также его механические и физические свойства обусловлены его структурой. Внутреннее строение керамических волокон многообразно, но может быть сведено к нескольким наиболее типичным структурам:

1. Структура, когда материал выглядит оптически однородным, но имеет существенную анизотропию. При этом рентгенофазовый анализ (РФА) показывает наличие

в нем чрезвычайно мелких кристаллов основных фаз, которые из-за своих малых размеров неразличимы в оптический микроскоп.

2. Мелкодисперсная, с равномерно распределенными субмикронными зернами двух фаз, достаточно стабильная при низких температурах структура, где зерна одной фазы препятствуют ускоренному росту другой.

3. Умеренно крупнозернистая структура с достаточно высокой степенью монодисперсности [23–27], где размер зерна составляет существенную долю от поперечного размера волокон.

4. Аналогичная предыдущей структура, но с зернами, существенно различающимися размером.

5. Крупнозернистая структура с зерном размером, заметно превосходящим диаметр волокна, т. е. разбивающая его на отдельные монокристаллические блоки.

Кроме того, имеет значение не только размер зерен, но и взаимная ориентация осей образующих их кристаллов, т. е. наличие в материале кристаллической текстуры. В волокнах наиболее часто наблюдают следующие разновидности текстур:

– одноосная, при которой оси всех кристаллов ориентированы в одном направлении (рис. 2);

– двухосная, когда оси большинства кристаллов ориентированы в двух направлениях. Такая текстура, в свою очередь, может быть разделена на дисперсную, с равномерным чередованием кристаллов различных ориентаций, и блочную, в которой явно наблюдаются группы из кристаллов одной ориентации.

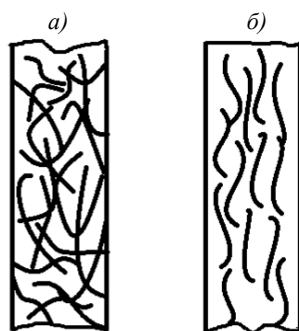


Рис. 2. Беспорядочное (а) и одноосное (упорядоченное) расположение кристаллов (б) в структуре керамического волокна

Большой интерес также представляют структурные изменения, происходящие в волокнах при нагреве, поскольку при этом существенно изменяется распределение зерен по размерам вследствие одновременного протекания нескольких процессов [28].

Цель данной работы – исследование изменений структуры оксидных керамических волокон при воздействии высокотемпературных нагревов.

Материалы и методы

В качестве объекта исследований использовали керамические оксидные волокна на муллитовой, корундовой и оксидноциркониевой основах. Нагрев образцов волокон производили в воздушной атмосфере в печи сопротивления с дисилицид-молибденовыми нагревателями при температурах от 1100–1200 до 1700 °С.

Изучение керамического материала в исходном и рекристаллизованном состояниях проводили методом оптической микроскопии с использованием оптического микроскопа в проходящем поляризованном свете при увеличениях $\times 30$, $\times 20$ и $\times 10$ на матрице камеры.

Выводы о внутреннем кристаллическом строении образцов при исследовании в скрещенных поляризаторах сделаны на основании следующих особенностей, свойственных данному методу:

1. При наличии в препарате оптической анизотропии материал приобретает интерференционную окраску, при этом анизотропия может быть вызвана как наличием анизотропных кристаллических фаз, так и внутренними напряжениями.

2. Цвет структурного элемента определяется как протяженностью объекта по лучу зрения, так и его ориентацией относительно плоскости поляризации осветителя, причем ориентация влияет на окраску сильнее.

3. При развороте объекта на 90 градусов цвет меняется на дополнительный.

Данный метод позволяет исключительно наглядно и информативно наблюдать за кристаллической структурой материалов внутри их объема, в том числе не имеющей выхода на поверхность шлифа или излома, а также за особенностями ориентации отдельных кристаллов.

Результаты и обсуждение

Первоначально все образцы волокон просмотрели в исходном состоянии, т. е. до воздействия нагревов.

Волокна всех трех видов не имели видимых в оптический микроскоп структурных элементов, однако во всех случаях наблюдали существенную и однородную по объему волокна интерференционную окраску (рис. 3).

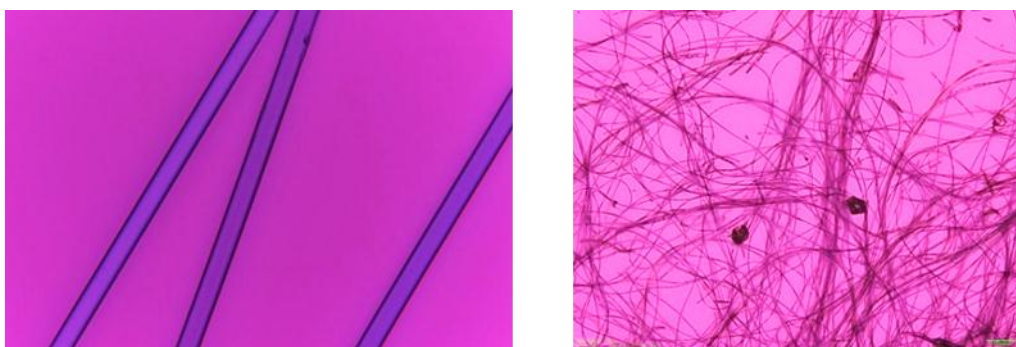


Рис. 3. Типичная для исходных волокон умеренно текстурированная микрокристаллическая структура (наблюдается однотонная интерференционная окраска низкой интенсивности)

С учетом того, что подобный эффект может быть обусловлен не только двулучепреломлением в кристаллах несимметричных типов, но и внутренними напряжениями в волокнах, проведен РФА исходных образцов. Данный анализ структуры всех волокон показал наличие в ней, в качестве основных, «номинальных» фаз (муллита, корунда и $t\text{-ZrO}_2$), соответствующих заявленному химическому составу, хотя и с существенным (до 1–3 градусов по 2Θ) уширением дифракционных линий. Значительного рассеяния от рентгеноаморфных фаз не наблюдали. Исходя из полученных данных сделан вывод о том, что исследуемые образцы имеют достаточно высокоориентированную структуру, состоящую из весьма мелких кристаллов основных фаз, не разрешаемых при наблюдении в оптический микроскоп.

Изменения структуры, наблюдаемые при температурах 1100 и 1200 °С

На втором этапе исследования волокна на основе муллита и корунда подвергали термообработке при 1100 и 1200 °С.

Установлено, что при нагреве до температур 1100 и 1200 °С в первоначально ультрамелкозернистых волокнах оксида алюминия и муллита произошла весьма сильная собирательная рекристаллизация, в процессе которой выросли крупные (до нескольких микрон) кристаллы (рис. 4 и 5). При этом в отдельных волокнах на основе муллита можно наблюдать некоторое количество оптически бесструктурных участков, в то время как в других исследуемых фрагментах той же пробы рекристаллизация проходила практически полностью.

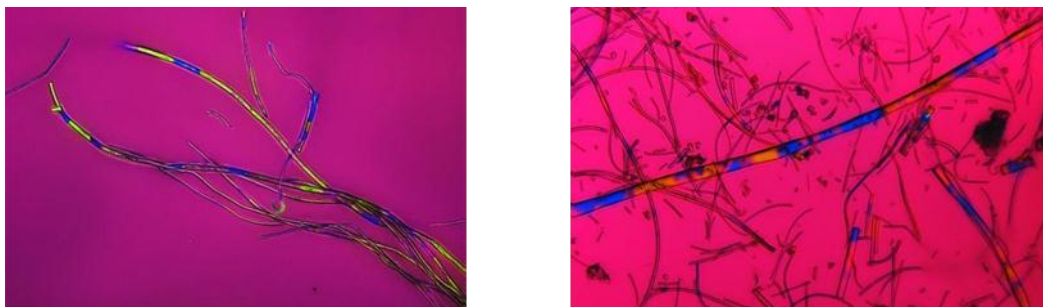


Рис. 4. Рекристаллизация в волокнах на основе оксида алюминия при нагреве до температуры 1100 °С (видно образование зерен размером, превосходящим диаметр волокон, границы между которыми разбивают волокно на отдельные монокристаллические цилиндры)

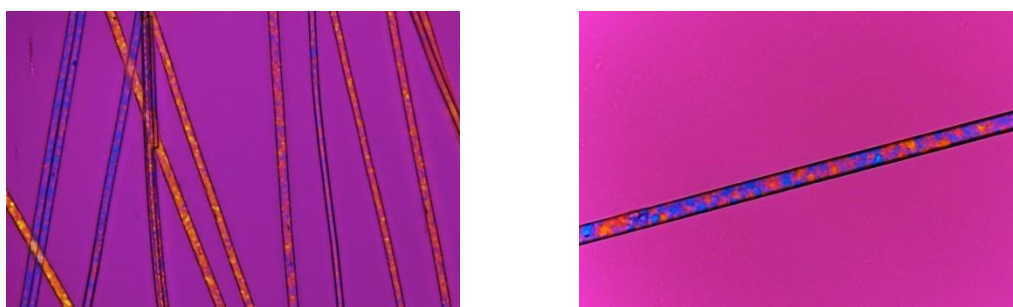


Рис. 5. Рекристаллизация в муллитовых волокнах при нагреве до температуры 1200 °С (на фото слева видно, что волокна одной пробы могут иметь существенно различающиеся типы взаимной ориентации волокон, а на фото справа представлено крупным планом волокно с характерным разворотом осей соседних кристаллов под углом, близким к 90 градусам)

Наиболее крупные кристаллы при низкотемпературной рекристаллизации вырастали в дискретных волокнах на основе оксида алюминия (рис. 4). Следует отметить, что наблюдаемая во всех исходных волокнах текстура после рекристаллизации в отдельных муллитовых волокнах достаточно полно наследовалась, в то время как в других была практически разрушена. Подобное различие хорошо заметно у волокон, представленных на рис. 5 (фото справа и слева соответственно).

У волокон на основе оксида алюминия заметная первоначальная текстурированность утрачивалась практически полностью с образованием «бамбуковой» структуры, в которой рекристаллизованные зерна занимают все сечение волокна, разбивая его на отдельные монокристаллические цилиндры, разделенные границами, перпендикулярными к оси волокна. На рис. 4 это особенно хорошо заметно у волокон, имеющих наибольший диаметр, однако на оригинальном изображении подобную структура хорошо различима и на тонких фрагментах волокон.

Можно предположить, что весьма глубокая и быстрая рекристаллизация в данном случае связана с избыточно высокой удельной поверхностью исходных микрокристаллов в волокнах. Существенно более выраженная склонность к рекристаллизации

волокон на основе оксида алюминия с высокой вероятностью связана с однофазностью материала. Отсутствие в структуре значительно отличающихся по строению и составу кристаллических фаз приводит к беспрепятственному росту кристаллов, в то время как в муллитовых материалах в большинстве случаев имеется в качестве второй фазы некоторое количество корунда, наличие которого на границах зерен достаточно эффективно блокирует чрезмерно бурную рекристаллизацию. Кроме того, следует отметить и более сложную структуру муллита, позволяющую снижать скорость его роста, и резко выраженную анизотропию габитуса и скорости роста различных граней его кристаллов, которые затрудняют взаимное поглощение кристаллов различной ориентации.

Изменения структуры, наблюдаемые при температуре 1700 °C

При нагреве до температуры 1700 °C изменению подвергали не только кристаллическую структуру волокон, которая, в частности у муллита, радикально перестроилась по сравнению со структурой, образовавшейся при нагреве до температуры 1100 °C, но и их внешнюю форму.

Муллитовые волокна после высокотемпературного нагрева претерпели существенную и достаточно неравномерную усадку по длине со значительным (до ~1,5 раза) увеличением диаметров. Характерный вид глубоко рекристаллизованных муллитовых волокон приведен на рис. 6, причем волокна на фото справа имеют явно большую усадку по длине с существенным увеличением диаметра.

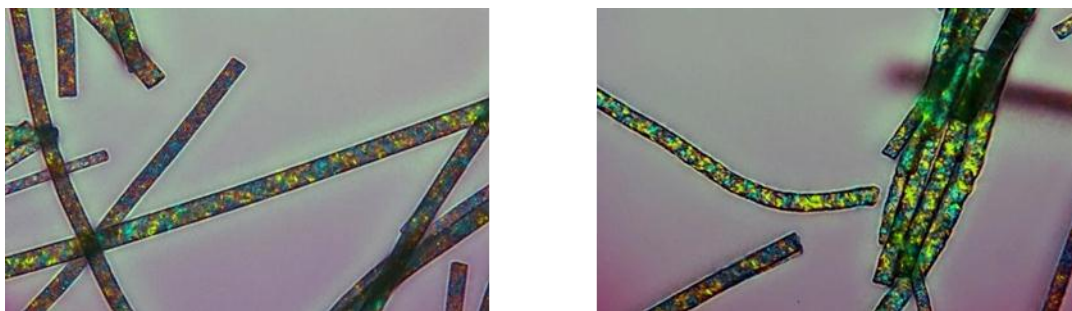


Рис. 6. Рекристаллизация в муллитовых волокнах при нагреве до температуры 1700 °C (хорошо заметно чередование ориентации соседних кристаллов и отсутствие пересекающих волокон насквозь границ зерен; на фото справа явно различим рельеф на поверхности волокон, образовавшийся при рекристаллизации)

Текстурированность волокон утрачена почти полностью, хотя ее следы у некоторых фрагментов могут быть замечены. Достаточно хорошо ограненные плоские (при просмотре сбоку – игольчатые) зерна при выходе на поверхность образуют характерный выраженный рельеф, полностью отсутствовавший у волокон, обработанных при более низких температурах. Следует отметить выраженную анизотропию наблюдаемых кристаллов; муллит практически никогда не образует «бамбуковидные» (подобные показанным на рис. 4) цилиндрические кристаллы, занимающие весь диаметр волокна, как оксид алюминия и в некоторых случаях оксид циркония. Кроме того, можно наблюдать отсутствие в поперечных сечениях волокон зон, в которых межзеренные границы пластинчатых кристаллов, ориентированных поперек волокон, не пересекались бы продольно направленными кристаллами.

Оксид циркония в волокне претерпел рекристаллизацию с образованием характерных округлых зерен, причем на рис. 7 хорошо видно, что каждое зерно представляет собой отдельный монокристалл. Размеры зерен существенно отличаются между разными фрагментами волокна. Текстурированность явно отсутствует. Некоторые

из фрагментов имеют «бамбуковую» структуру, аналогичную наблюдаемой у образцов из оксида алюминия.

На крупных фрагментах, видимых на рис. 7, также хорошо заметно появление выраженного видимого рельефа на поверхности, образованного выступающими округлыми зернами. Подобное явление можно наблюдать и на некоторых более мелких фрагментах на обоих фото.

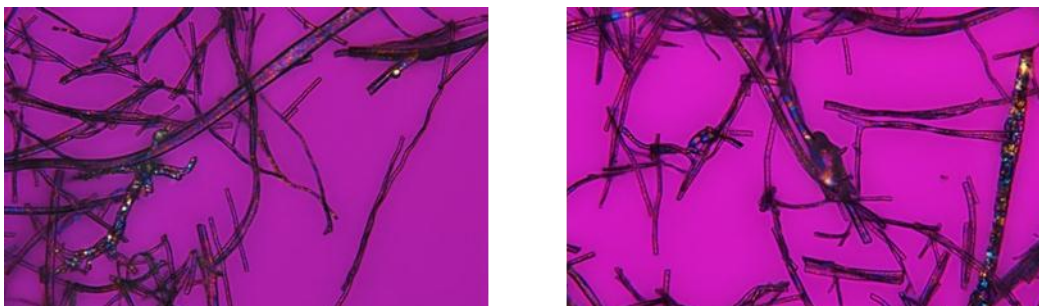


Рис. 7. Рекристаллизация оксида циркония в волокне при нагреве до температуры 1700 °С (видна преимущественно округлая форма кристаллов, наблюдается существенная разница в размере зерна между различными волокнами)

Волокна оксида алюминия не претерпели существенных изменений в видимой структуре по сравнению со структурой, образовавшейся при нагреве до температуры 1200 °С. Количественное изменение размеров для них оценить не удалось в связи с чрезвычайно высокой полидисперсностью и неправильной формой исходного волокна, хотя субъективно можно отметить уменьшение количества тонких фрагментов.

Заключения

Используемые в настоящее время керамические волокна на основе тугоплавких оксидов претерпевают радикальные структурные изменения в процессе их нагрева и выдержки при высоких температурах.

Структуры, образующиеся в результате рекристаллизации в волокнах различных типов, существенно отличаются друг от друга.

В результате проведенного исследования установлено, что при термообработке оксидных волокон при умеренных (до 1200 °С) температурах образуется структура волокон с одноосным текстурированием при субмикронном размере кристаллов. Под текстурой в данном случае подразумевают наличие в материале кристаллов, кристаллографически ориентированных в определенном направлении преимущественно под углами 0 и 90 градусов.

При температурах термообработки ~1700 °С образуется структура либо с полным отсутствием текстурированности, либо с наличием текстуры [0°/90°] с дисперсным распределением составляющих. Подобное строение материала исключает наличие пересекающих все сечение волокна межзеренных границ и обеспечивает устойчивость к дальнейшей рекристаллизации блокированием быстрорастущих торцевых граней пластинчатых муллитовых кристаллов медленно растущими кристаллографическими гранями соседних зерен.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.

2. 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.
3. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
4. Браутманс Л. Современные композиционные материалы. М.: Мир, 1970. 670 с.
5. Истомин А.В., Колышев С.Г. Переработка отходов производства высокотемпературного теплозащитного материала // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.08.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-97-104.
6. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л. Волокнистые высокотемпературные материалы. Минск: Наука и техника, 1991. 255 с.
7. Ивахненко Ю.А., Баруздин Д.В., Варрик Н.М., Максимов В.Г. Высокотемпературные волокнистые уплотнительные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 272–289. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-272-289.
8. Бабашов В.Г., Варрик Н.М. Волокна диоксида циркония как компонент высокотемпературной теплоизоляции (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 10 (104). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-79-86.
9. Черняк М.Г. Непрерывное стеклянное волокно. Основы технологии и свойства. М.: Химия, 1965. 320 с.
10. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 563 с.
11. Шавнев А.А., Бабашов В.Г., Варрик Н.М. Непрерывные волокна оксида алюминия (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-27-34.
12. Афанасов И.М., Лазорьяк Б.И. Высокотемпературные керамические волокна. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 51 с.
13. Перепелкин К.Е. Волокна неорганические. М.: Большая российская энциклопедия, 2006. Т. 5. 663 с.
14. Волокна из оксидной керамики: пат. № 2396388 Рос. Федерация; заявл. 10.02.10; опубл. 10.08.10.
15. Alumina fiber: pat. US 3808015A; filed. 12.05.72; publ. 30.04.74.
16. Preparation of inorganic oxide monofilaments: pat. US3311689A; filed. 17.01.63; publ. 28.03.68.
17. Пакшвер А.Б. Физико-химические основы технологии химических волокон. М.: Химия, 1972. 432 с.
18. Способ получения высокотемпературного волокна на основе оксида алюминия: пат. № 2212388 Рос. Федерация; заявл. 19.11.01; опубл. 20.09.03.
19. Способ получения поликристаллических неорганических волокон: пат. № 2170293 Рос. Федерация; заявл. 16.07.99; опубл. 10.07.01.
20. Зимичев А.М., Варрик Н.М., Сумин А.В. К вопросу получения керамических нитей на основе тугоплавких оксидов // Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. № 3. Ст. 09. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 12.07.2021).
21. Мошников В.А., Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. Золь-гель технология микро- и нанокompозитов: учеб. пособие / под ред. О.А. Шиловой. СПб.: Лань, 2013. 304 с.
22. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб.: Элмор, 2007. 255 с.
23. Гращенков Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В. Керамические волокна оксида алюминия и материалы на их основе // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 32–35.
24. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А. Получение, структура и прочность волокон Al_2O_3 // Тр. Междунар. конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов». М.: Знание, 2003. С. 194–196.
25. Бабашов В.Г., Максимов В.Г., Варрик Н.М., Самородова О.Н. Изучение структуры и свойств керамических композиционных материалов на основе муллита // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 54–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-54-63.

26. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 24 с.
27. Мартаков И.С. Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и ее производных: дис. ... канд. хим. наук. Сыктывкар: Ин-т химии Коми научного центра УрО РАН, 2017. 133 с.
28. Ищенко В.В. Влияние агрегации на эволюцию микроструктуры оксидных порошков в процессах синтеза, термической обработки и спекания: дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, 2000. 111 с.

References

1. Kablov E.N. Materials of the new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
2. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Report XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg: 2019, vol. 4, p. 24.
3. Kablov E.N. Formation of domestic space materials science. *Vestnik RFFI*, 2017, no. 3, pp. 97–105.
4. Brautmans L. *Modern composite materials*. Moscow: Mir, 1970, 670 p.
5. Istomin A.V., Kolyshchev S.G. Processing of wastes high-temperature heat-protective material. *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 15, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-97-104.
6. Ermolenko I.N., Ulyanova T.M., Vityaz P.A., Fedorova I.L. *Fibrous high temperature materials*. Minsk: Nauka i tekhnika, 1991, 255 p.
7. Ivakhnenko Yu.A., Baruzdin B.V., Varrik N.M., Maksimov V.G. High-temperature fibrous sealing materials. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2017, no. S, pp. 272–289. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-272-289.
8. Babashov V.G., Varrik N.M. Zirconia fibers as a component of high temperature thermal insulation (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 10 (104), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 18, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-79-86.
9. Chernyak M.G. *Continuous glass fiber. Fundamentals of technology and properties*. Moscow: Khimiya, 1965, 320 p.
10. Kostikov V.I., Varenkov A.N. *Ultra-high temperature composite materials*. Moscow: Internet Inzhiniring, 2003, 563 p.
11. Shavnev A.A., Babashov V.G., Varrik N.M. Continuous fibers based on alumina (review). *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-27-34.
12. Afanasov I.M., Lazoryak B.I. *High temperature ceramic fibers*. Moscow: Lomonosov Moscow State University, 2010, 51 p.
13. Perepelkin K.E. *The fibers are inorganic*. Moscow: Bolshaya rossiyskaya entsiklopediya, 2006, vol. 5. 663 p.
14. *Fibers from oxide ceramics*: pat. no. 2396388 Rus. Federation; filed 10.02.10; publ. 10.08.10.
15. *Alumina fiber*: pat. US 3808015A; filed. 12.05.72; publ. 30.04.74.
16. *Preparation of inorganic oxide monofilaments*: pat. US3311689A; filed. 17.01.63; publ. 28.03.68.
17. Pakshver A.B. *Physical and chemical bases of technology of chemical fibers*. Moscow: Khimiya, 1972, 432 p.
18. *Method for producing high-temperature fiber based on aluminum oxide*: pat. no. 2212388 Rus. Federation; filed 19.11.01; publ. 20.09.03.
19. *Method for obtaining polycrystalline inorganic fibers*: pat. no. 2170293 Rus. Federation; filed 16.07.99; publ. 10.07.01.
20. Zimichev A.M., Varrik N.M., Sumin A.V. On the issue of obtaining ceramic threads based on refractory oxides. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika*, 2016, no. 3, paper no. 09. Available at: <http://www.materialsnews.ru> (accessed: July 7, 2021).
21. Moshnikov V.A., Tairov Yu.M., Khamova T.V., Shilova O.A. *Sol-gel technology of micro- and nanocomposites*: textbook. Ed. O.A. Shilova. St. Petersburg: Lan, 2013, 304 p.

22. Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Tairov Yu.M., Shilova O.A. *Fundamentals of sol-gel technology of nanocomposites*. St. Petersburg: Elmor, 2007, 255 p.
23. Grashchenkov D.V., Balinova Yu.A., Tinyakova E.V. Ceramic fibers of aluminum oxide and materials based on them. *Steklo i keramika*, 2012, no. 4, pp. 32–35.
24. Kablov E.N., Shchetanov B.V., Ivakhnenko Yu.A. Obtaining, structure and strength of Al_2O_3 fibers. *International conf. "Theory and practice of technologies for the production of products from composite materials and new metal alloys"*. Moscow: Znanie, 2003, pp. 194–196.
25. Babashov V.G., Maksimov V.G., Varrik N.M., Samorodova O.N. Studying of structure and properties of samples of ceramic composite materials on the basis of mullite. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 54–63. DOI: 10.8577/2071-9140-2020-0-1-54-63.
26. Sirotin Yu.I., Shaskolskaya M.P. *Fundamentals of crystal physics*. Moscow: Nauka, 1979, 24 p.
27. Martakov I.S. *Morphology and properties of aluminum and titanium oxides obtained by template synthesis using cellulose and its derivatives*: thesis, Cand. Sc. (Chem.). Syktyvkar: Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2017, 133 p.
28. Ishchenko V.V. *Influence of aggregation on the evolution of the microstructure of oxide powders in the processes of synthesis, heat treatment and sintering*: thesis, Cand. Sc. (Chem.). Moscow: IONKh RAN, 2000, 111 p.

Информация об авторах

Степанова Елена Васильевна, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Максимов Вячеслав Геннадьевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ивахненко Юрий Александрович, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Elena V. Stepanova, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vyacheslav G. Maksimov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Yuriy A. Ivakhnenko, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 17.01.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.01.2022.

The article was submitted 17.01.2022; approved and accepted for publication after reviewing 19.01.2022.

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-52-60

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СФЕРОПЛАСТИКА МАРКИ ВПЗ-24 С ТЕМПЕРАТУРОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ДО 320 °С

К.С. Мишуров¹, С.М. Паярель¹, А.О. Курносов¹, В.В. Боков¹

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

Аннотация. Проведены исследования основных физико-механических свойств полимерного заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-24 на цианэфирной полимерной основе с добавлением в качестве наполнителя полых стеклянных микросфер. Данный сферопластик предназначен для заполнения участков многослойных сотовых теплонагруженных конструкций. Представлены результаты исследования микроструктуры сферопластика. Показано влияние воздействия повышенной температуры на значения его предела прочности при сжатии. Установлено, что сферопластик марки ВПЗ-24 работоспособен при температуре 320 °С.

Ключевые слова: сферопластик, композиционный материал, полимер, микросферы, микроструктура, сотовые конструкции

Для цитирования: Мишуров К.С., Паярель С.М., Курносов А.О., Боков В.В. Физико-механические свойства сферопластика марки ВПЗ-24 с температурой эксплуатации до 320 °С // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-52-60.

Scientific article

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF SYNTACTIC FOAM VPZ-24 WITH A MAXIMUM SERVICE TEMPERATURE UP TO 320 °C

K.S. Mishurov¹, S.M. Payarel¹, A.O. Kurnosov¹, V.V. Bokov¹

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, we investigated the main physical and mechanical properties of VPZ-24 syntactic foam based on a cyanate ester polymer base with the addition of hollow glass microspheres as a filler. Syntactic foam VPZ-24 is intended for filling sections of multilayer honeycomb heat-loaded structures. The results of the study of the microstructure of syntactic foam are shown. The influence of the effect of elevated temperature on the values of the ultimate strength in compression of a syntactic foam is shown. It was found that the maximum service temperature of syntactic foam VPZ-24 is 320 °C.

Keywords: syntactic foam, composite material, polymer, microsphere, microstructure, honeycomb structures

For citation: Mishurov K.S., Payarel S.M., Kurnosov A.O., Bokov V.V. Physical and mechanical properties of syntactic foam VPZ-24 with a maximum service temperature up to 320 °C. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-52-60.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяют в авиастроении. В первую очередь это обусловлено их низкой плотностью, сохранением высоких механических и специальных характеристик в различных условиях эксплуатации, вариабельностью состава и строения, что позволяет расширить диапазон технических свойств данных материалов. Большой вклад в области ПКМ внесли работы НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [1].

Непрерывное развитие авиационной промышленности создает потребность в применении новых материалов с усовершенствованными свойствами для высокотехнологичных изделий. Необходимым становится не только доведение до предельно возможных значений эксплуатационных характеристик материалов, но и обеспечение высокого уровня их сохранения в наиболее широком температурном интервале, что особенно затруднительно в тех случаях, когда конструкция предназначена для работы в условиях повышенных температур [2, 3].

Современные тенденции в области создания новых двигательных установок подразумевают расширение использования ПКМ. В частности, для применения в конструкции теплонагруженных элементов мотогондолы и холодного контура двигателя необходимы ПКМ, устойчивые к воздействию высоких температур и обеспечивающие снижение массы конструкции [4].

Сферопластики – это ПКМ на полимерной основе, армированной дисперсными наполнителями. Полимерная основа обеспечивает требуемый уровень температуры эксплуатации, а также определяет технологические, теплофизические и упруго-прочностные характеристики, био- и химическую стойкость и другие свойства сферопластика [5–7]. Основным его наполнителем являются микросферы, представляющие собой сыпучие мелкодисперсные порошки, состоящие из полых тонкостенных частиц сферической формы. Наиболее важным функциональным свойством микросфер как наполнителя композиционных материалов является их низкая плотность, которая позволяет уменьшить общую плотность композиционного материала [8]. Сферопластики применяют для местного упрочнения сотовых панелей, а также для заделки торцов и технологических пустот в конструкциях узлов авиационной техники. Они обеспечивают процесс соединения частей сотовых конструкций, участвуют в принятии и передаче действующих нагрузок, сохраняя необходимый уровень прочности и долговечности соединения [9].

В настоящее время разработан широкий ассортимент сферопластиков с различными температурами эксплуатации. Так, сферопластики марок ВПЗ-7М, ВПЗ-10, ВПЗ-16М и ВПЗ-21 имеют рабочие температуры до 80 °С, марок ВПЗ-5 и ВПЗ-14 – до 160 °С, а марки ВПЗ-17 – до 170 °С [10–12]. Анализ тенденций развития областей применения композиционных материалов показал, что существует необходимость создания материала с температурой эксплуатации до 320 °С, обладающего комплексом заданных технологических, физико-механических свойств и обеспечивающего высокую энергоэффективность и низкую трудоемкость процесса изготовления, а также совместимость по режимам переработки с другими ПКМ [13, 14].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработан сферопластик марки ВПЗ-24 с температурой эксплуатации до 320 °С для заполнения участков многослойных сотовых теплонагруженных конструкций [15].

Материалы и методы

Объектом исследования является полимерный наполнитель-сферопластик марки ВПЗ-24 с температурой эксплуатации до 320 °С. В качестве исходных компонентов его

полимерной основы используют цианэфирные смолы, полимеры которых обладают высокими значениями температуры стеклования, а в качестве дисперсного наполнителя – полые стеклянные микросферы марки МС-ВП-А9.

Физико-механические свойства сферопластика марки ВПЗ-24 (здесь и далее: в числителе представлены минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее):

Свойства	Значения свойств
Плотность, кг/м ³	<u>660–690</u> 670
Предел прочности при сжатии при температуре 20 °С, МПа	<u>75–87</u> 82
Предел прочности при сжатии при температуре 320°С, МПа	<u>54–58</u> 56

В работе для определения характеристик сферопластика марки ВПЗ-24 использовали следующие методы исследований:

– плотность – по ГОСТ 15139–69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)» (п. 2);

– предел прочности при сжатии – по ГОСТ 4651–2014 «Пластмассы. Метод испытания на сжатие» на испытательной машине Zwick/Roell Z050. Температура воздуха в помещении составляла 20±5 °С, относительная влажность: 50±10 %;

– температура стеклования – по ГОСТ Р 57739–2017 «Определение температуры стеклования методом динамического механического анализа»;

– температура начала термоокислительной деструкции – по ГОСТ Р 56721–2015 «Термогравиметрия полимеров»;

– микроструктура – методами световой и электронной сканирующей микроскопии по ММ 1.595-12-243–2007 «Методика анализа микроструктуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) с применением сканирующей электронной микроскопии». Для микроструктурных исследований из отвержденного сферопластика марки ВПЗ-24 изготовлен низкотемпературный скол в жидком азоте, который с помощью токопроводящего клея на основе углерода приклеен к держателю образца для сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и высушен. После полного высыхания клея при комнатной температуре поверхность скола подверглась ионно-плазменному травлению в вакуумной установке. Для снятия электрических зарядов при исследовании образца диэлектрика в СЭМ, его поверхность металлизировалась в установке магнетронного распыления. Подготовленный скол исследовали в СЭМ в режиме вторичных (SE) электронов при увеличениях от ×200 до ×40000. Фотографирование проведено в помещении при температуре 24 °С и влажности 41 %;

– предел прочности при изгибе – по ГОСТ 4648–2014 «Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб» на испытательной машине Zwick/Roell Z050. Температура воздуха в помещении составляла 20±5 °С, относительная влажность: 50±10 %.

Результаты и обсуждение

Полимерный наполнитель-сферопластик марки ВПЗ-24 – термореактивный композиционный материал, эксплуатируемый в стеклообразном состоянии. За верхний температурный предел работоспособности данного материала принята температура стеклования, которая является температурой перехода аморфного полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое в процессе его нагревания. Вид полимера, его строение, наличие или отсутствие наполнителей влияют на температуру стеклования,

поэтому показатели данного параметра имеют важное практическое значение и являются залогом эффективного использования сферопластика [16].

Термоокислительной деструкцией называют разрушение макромолекул отвержденного полимера при одновременном воздействии тепла и кислорода. Такому воздействию материал подвергается при эксплуатации при повышенных температурах. В результате интенсивной термоокислительной деструкции происходит резкое снижение механических свойств сферопластика [16].

Результаты определения температуры стеклования и температуры начала термоокислительной деструкции полимерного заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-24 (средние значения):

Свойства	Значения свойств
Температура стеклования, °С	380
Температура начала интенсивной термоокислительной деструкции, °С	420

Установлено, что полученные результаты температуры стеклования и температуры начала термоокислительной деструкции превышают максимальную рабочую температуру на 50 и 100 °С соответственно. Это свидетельствует о работоспособности сферопластика марки ВПЗ-24 при температурах до 320 °С.

Методами световой и электронной сканирующей микроскопии исследована микроструктура данного сферопластика. Результаты микроструктурного анализа приведены на рис. 1 и 2.

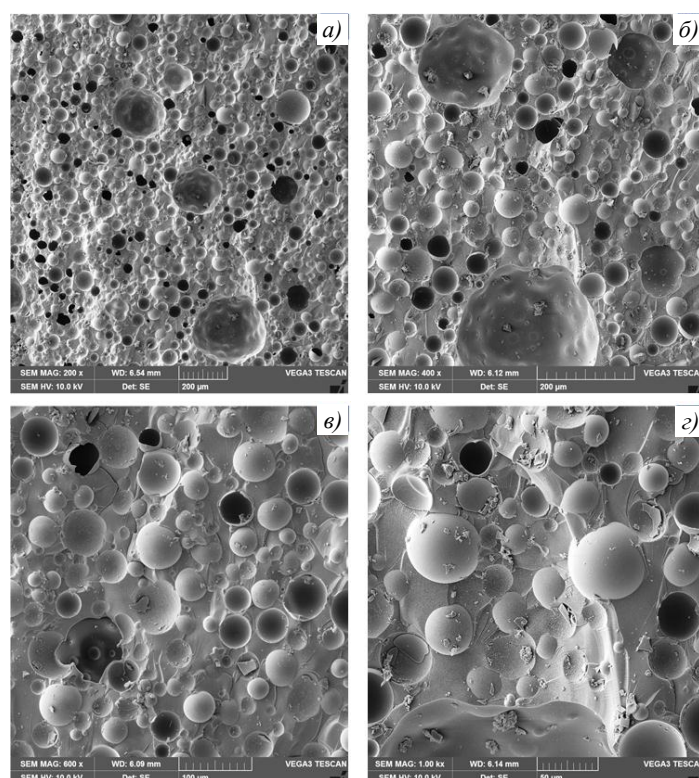


Рис. 1. Микроструктура поверхности скола полимерного заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-24 с микросферами и порами (общий вид; а – $\times 200$, б – $\times 400$) и микросферы в матрице (в – $\times 600$, г – $\times 1000$)

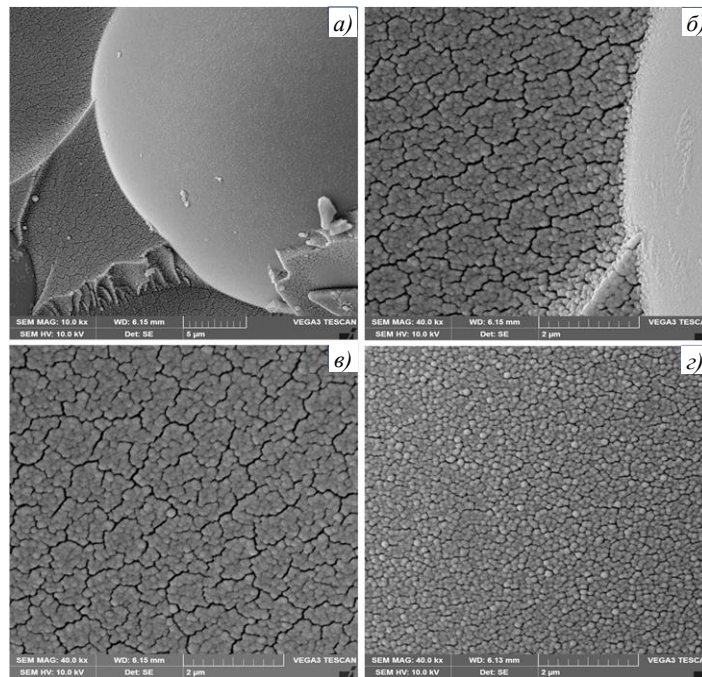


Рис. 2. Микроструктура поверхности скола полимерного заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-24 на границе матрицы и микросферы (*а* – $\times 10000$, *б* – $\times 40000$), а также микрофазовые структуры (*в*, *г* – $\times 40000$) матрицы (*в*) и микросферы (*г*)

Микроструктурные исследования поверхности скола сферопластика марки ВПЗ-24 показали (рис. 1), что в объеме образца распределены микросферы, которые имеют округлую форму. Диаметры микросфер находятся в диапазоне от 15 до 75 мкм. Микрофазовая структура матрицы – однородная, состоит из агрегатов дисперсных частиц (рис. 2, *б* и *в*), что подтверждает гипотезу о микрокомпозитном строении полимерной матрицы, согласно которой матрица представляет собой однородную дисперсионную среду, где распределены частицы микродисперсной фазы. Микрофазовая структура представляет собой пластически деформируемую изотропную среду (микроматрицу), наполненную жесткими частицами мелкодисперсной фазы того же полимера, что указывает на резкие различия в степени сшивки в составе микрофаз [17].

Результаты исследований микроструктуры сферопластика марки ВПЗ-24 методом СЭМ свидетельствуют о равномерном распределении полых стеклянных микросфер в объеме полимерной матрицы.

Получены значения механических свойств образцов из полимерного заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-24:

Свойства	Значения свойств
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С:	
20	<u>75–87</u> 82
200	<u>61–68</u> 65
250	<u>59–66</u> 63
320	<u>54–58</u> 56
Предел прочности при изгибе при температуре 20 °С, МПа	<u>17–25</u> 21

Установлено, что полученные значения предела прочности при сжатии (средние значения) в диапазоне температур от 20 и до 320 °С сферопластика марки ВПЗ-24 составляют от 82 до 56 МПа. При этом сохранение прочности при сжатии данного сферопластика при воздействии различных температур относительно значения при 20 °С (минимальное значение показателя) составило: 79 % – при 200 °С, 76 % – при 250 °С, 68 % – при 320 °С.

Для визуализации полученных результатов построена кривая зависимости предела прочности при сжатии от температуры (рис. 3).

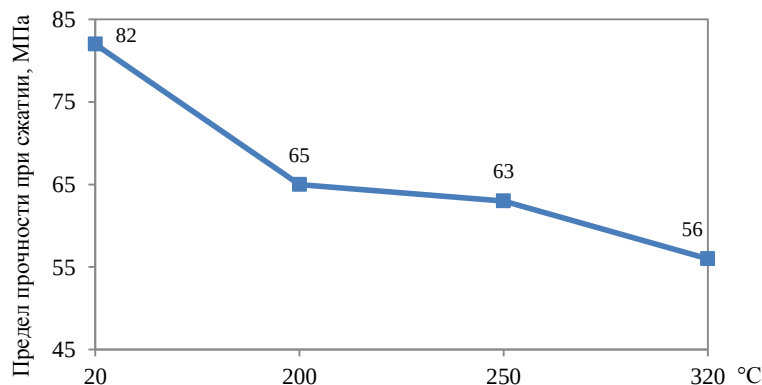


Рис. 3. Кривая зависимости предела прочности при сжатии от температуры

Результаты испытаний физико-механических свойств образцов опытной партии из полимерного заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-24 после воздействия температуры 320 °С в течение 100 ч:

Свойства	Значения свойств	
	исходное	после испытания
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С		
20	<u>75–87</u> 82	<u>45–61</u> 55
320	<u>54–58</u> 56	<u>28–33</u> 31

Показано, что сохранение прочности при сжатии сферопластика марки ВПЗ-24 (среднее значение) после воздействия температуры 320 °С в течение 100 ч составило: 68 % – при 20 °С относительно исходного значения при 20 °С и 55 % – при 320 °С относительно исходного значения при 320 °С.

Полученные значения сохранения прочности данного сферопластика позволяют сделать вывод о возможности его эксплуатации при температуре 320 °С в течение не менее 100 ч.

Изготовлены образцы сотовых панелей, заполненные сферопластиком, с применением комплекса высокотемпературных материалов. К заполненной сферопластиком сотовой панели методом прямого прессования с использованием клея марки ВК-103 (представляет собой смесь имидообразующих компонентов, армированную нетканой стекловалью) приклеены высокотемпературные материалы: углепластик марки ВКУ-61 – ПКМ на основе равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 и полиимидного связующего марки ВС-51; стеклопластик марки ВПС-72 – ПКМ на основе полиимидного связующего марки ВС-51 и стеклоткани Т-10-14. Внешний вид образца представлен на рис. 4.

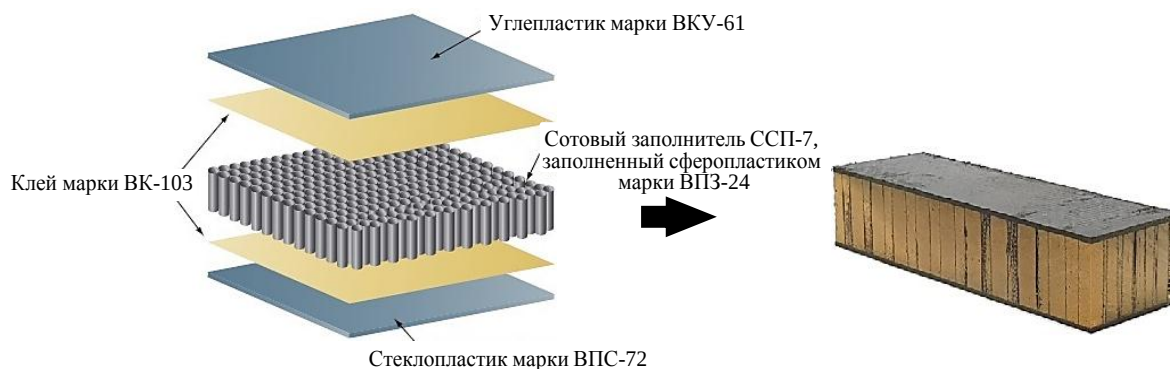


Рис. 4. Образец сотовой панели на основе комплекса высокотемпературных материалов

Заключения

Проведены исследования полимерного заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-24 на цианэфирной полимерной основе с добавлением в качестве наполнителя полых стеклянных микросфер. Данный сферопластик предназначен для заполнения участков многослойных сотовых теплонагруженных конструкций.

Установлено, что среднее значение температуры стеклования составило 380 °С, а температуры начала термоокислительной деструкции – 420 °С, что превышает максимальную рабочую температуру на 50 и 100 °С соответственно. Это свидетельствует о работоспособности сферопластика марки ВПЗ-24 при температурах до 320 °С.

Данный сферопластик для местного упрочнения сотовых панелей, заделки торцов и технологических пустот обладает следующим комплексом свойств: плотность 670 кг/м³, предел прочности при сжатии (среднее значение) при температуре испытания 20 °С составляет 74–85 МПа, а при температуре 320 °С: 48–58 МПа.

Установлено, что сохранение прочности при сжатии сферопластика марки ВПЗ-24 относительно значения при 20 °С составило: 79 % – при 200 °С, 76 % – при 250 °С, 68 % – при 320 °С. Кроме того, сохранение прочности при сжатии данного сферопластика (среднее значение) после воздействия температуры 320 °С в течение 100 ч составило: 68 % – при 20 °С относительно исходного значения при 20 °С и 55 % – при 320 °С относительно исходного значения при 320 °С. Полученные значения сохранения прочности полимерного заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-24 позволяют сделать вывод о возможности его эксплуатации при температуре 320 °С.

Благодарность

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ Е.В. Куршеву и С.Л. Лонскому за подготовку образцов и проведение микроструктурных исследований.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.

4. Каблов Е.Н. Материалы – основа любого дела // Деловая слава России. 2013. № 2. С. 4–9.
5. Сарычев И.А., Серкова Е.А., Хмельницкий В.В., Застрогина О.Б. Термореактивные связующие для материалов панелей пола летательных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-26-33.
6. 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.
7. Мишкин С.И., Малаховский С.С. Быстроотверждаемые связующие и препреги: получение, свойства и области применения (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-32-40.
8. Аристова Е.Ю., Денисова В.А., Дрожжин В.С., Куваев М.Д., Куликов С.А., Максимова Н.В., Пикулин И.В., Потемкин Г.А., Редюшев С.А., Самсонов Г.Ю., Скорочкин Ю.В. Композиционные материалы с использованием полых микросфер // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50). С. 52–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57.
9. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
10. Соколов И.И. Сферопластики на основе термореактивных связующих для изделий авиационной техники: дис. ... канд. техн. наук. М., 2013. 18 с.
11. Соколов И.И., Минаков В.Т. Сферопластики авиационного назначения на основе эпоксидных клеев и дисперсных наполнителей // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 5. С. 22–26.
12. Коваленко А.В., Сидельников Н.К., Соколов И.И., Тундайкин К.О. Сферопластик с регулируемой вязкостью для заполнения участков сотовых конструкций // Труды ВИАМ. 2019. № 11 (83). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-37-43.
13. Соколов И.И., Коган Д.И., Раскутин А.Е., Бабин А.Н., Филатов А.А., Морозов Б.Б. Многослойные конструкции со сферопластиком для изделий авиационной техники // Конструкции из композиционных материалов. 2014. № 1 (133). С. 37–42.
14. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Упрочненные газонаполненные пластмассы. Синтактные пенопласты. М.: Химия, 1980. С. 158–215.
15. Панин В.Ф., Гладких Ю.А. Конструкции с наполнителем: справочник. М.: Машиностроение, 1991. 272 с.
16. Осипчик В.С., Олихова Ю.В., Нгуен Л.Х. и др. Определение температуры стеклования эпоксисилоксановой композиции термическими методами анализа // Пластические массы. 2017. № 7–8. С. 34–37.
17. Деев И.С., Кобец Л.П. Фактография эпоксидных полимеров // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 627–633.

References

1. 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.
2. 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.
3. Raskutin A.E. Development strategy of polymer composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
4. Kablov E.N. Materials are the basis of any business. *Delovaya Slava Rossii*, 2013, no. 2, pp. 4–9.
5. Sarychev I.A., Serkova E.A., Khmelnsky V.V., Zastrogina O.B. Thermosetting binders for aircraft floor panel materials (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 3, 2021). DOI: 10.18577/2307-6049-2019-0-7-26-33.

6. 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.
7. Mishkin S.I., Malakhovskiy S.S. Fast curing resins and prepregs: receiving, properties and areas of application (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 04. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: January 3, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-32-40.
8. Aristova E.Yu., Denisova V.A., Drozhzhin V.S. et al. Composite materials using hollow microspheres. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 52–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57.
9. Pavlyuk B.Ph. The main directions in the field of development of polymeric functional materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
10. Sokolov I.I. *Spheroplasty based on thermosetting binders for aircraft products*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2013, 18 p.
11. Sokolov I.I., Minakov V.T. Spheroplasts for aviation purposes based on epoxy adhesives and dispersed fillers. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2012, no. 5, pp. 22–26.
12. Kovalenko A.V., Sidelnikov N.K., Sokolov I.I., Tundaykin K.O. Spheroplastic with adjustable viscosity for filling sections of honey-comb structures. *Trudy VIAM*, 2019, no. 11 (83), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 23, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-37-43.
13. Sokolov I.I., Kogan D.I., Raskutin A.E., Babin A.N., Filatov A.A., Morozov B.B. Multilayer constructions with spheroplast for aircraft products. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*, 2014, no. 1 (133). pp. 37–42.
14. Berlin A.A., Shutov F.A. *Reinforced gas-filled plastics. Syntax foams*. Moscow: Khimiya, 1980, pp. 158–215.
15. Panin V.F., Gladkikh Yu.A. *Designs with a placeholder*: reference. Moscow: Mashinostroenie, 1991, 272 p.
16. Osipchik V.S., Olikhova Yu.V., Nguyen L.Kh. Determination of the glass transition temperature of the epoxysiloxane composition by thermal methods of analysis. *Plasticheskiye massy*, 2017, no. 7–8. pp. 34–37.
17. Deev I.S., Kobets L.P. Factography of epoxy polymers. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, ser. A. 1996, vol. 38, no. 4, pp. 627–633.

Информация об авторах

Мишуров Константин Сергеевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Паярель Сергей Михайлович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Курносков Артем Олегович, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Боков Виталий Викторович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Sergey M. Payarel, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Artem O. Kurnosov, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 20.12.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 22.12.2021.

The article was submitted 20.12.2021; approved and accepted for publication after reviewing 22.12.2021.

Научная статья

УДК 677.027.622

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-61-74

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ (обзор)

А.И. Сидорина¹

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

Аннотация. Рассмотрен способ повышения адгезионного взаимодействия на межфазной границе раздела между углеродным волокнистым армирующим наполнителем и полимерной матрицей в полимерных композиционных материалах путем модифицирования поверхности наполнителя методом электрохимической обработки. Перечислены методы, применяемые для характеристики поверхности исходных и модифицированных волокон. Показаны особенности процесса электрохимического окисления углеродных волокон. Приведены основные преимущества и недостатки данного метода модификации. Дан обзор результатов исследований применения электрохимического окисления углеродного армирующего наполнителя для повышения механических характеристик углепластиков.

Ключевые слова: углеродные волокна, армирующие наполнители, адгезия, межфазное взаимодействие, модификация, полимерные матрицы, композиционный материал, углепластик, углекомпозит, электрохимическая обработка, электрохимическое окисление

Для цитирования: Сидорина А.И. Модификация поверхности углеродных армирующих наполнителей для полимерных композиционных материалов электрохимической обработкой (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-61-74.

Scientific article

MODIFICATION OF THE SURFACE OF CARBON REINFORCING FILLERS FOR POLYMER COMPOSITE MATERIALS BY ELECTROCHEMICAL TREATMENT (review)

A.I. Sidorina¹

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

Abstract. A method for increasing the adhesive interaction at the interface between a carbon fiber reinforcing filler and a polymer matrix in polymer composite materials by modifying the filler surface by electrochemical treatment is considered. The methods used to characterize the surface of the origin and modified fibers are listed. The features of the electrochemical oxidation process of carbon fibers are shown. The main advantages and disadvantages of this modification method are given. An overview of the results of studies of electrochemical oxidation of carbon reinforcing filler use to improve the mechanical characteristics of carbon plastics is given.

Keywords: carbon fibers, reinforcing fillers, adhesion, interphase interaction, modification, polymer matrices, composite material, carbon plastic, carbon composite, electrochemical treatment, electrochemical oxidation

For citation: Sidorina A.I. Modification of the surface of carbon reinforcing fillers for polymer composite materials by electrochemical treatment (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-61-74.

Введение

Углеродные волокна являются одним из наиболее перспективных и технологически значимых современных материалов [1]. Уникальные свойства углеродных волокон – высокие модуль упругости и предел прочности, низкий температурный коэффициент линейного расширения, высокие теплостойкость, электропроводность и химическая стойкость – определили их применение для изделий электроники и аэрокосмической промышленности (коммерческих и военных летательных аппаратов), где необходима высокая механическая прочность при низкой плотности [2–4].

Углеродные волокна совместимы со многими типами матриц и являются основным армирующим наполнителем для полимерных композиционных материалов (ПКМ). Полимерные композиционные материалы на основе углеродных волокон и текстильных форм из них – углепластики – обладают низкой плотностью и высокой жесткостью, теплостойкостью, устойчивостью к усталостным нагрузкам и коррозии [5].

В композиционном материале передача напряжения от матрицы к волокнам армирующего наполнителя, а значит и реализация механических свойств наполнителя, осуществляется через межфазную границу раздела. Свойства границы раздела в значительной степени влияют на устойчивость углепластиков к ударным воздействиям [6, 7]. Разрушение композиционного материала, как правило, также начинается вблизи или непосредственно на границе раздела. Для наиболее полной реализации физико-механических свойств углеродных волокон в углекомпозите необходимо достижение оптимального взаимодействия на границе раздела «волокно– матрица». Увеличение степени адгезионного взаимодействия между наполнителем и полимером может быть реализовано путем модификации матрицы или наполнителя [6, 8]. Однако величина адгезии должна быть оптимальной, особенно при необходимости достижения определенного уровня ударной прочности. В общем случае при недостаточном взаимодействии компонентов композиционный материал будет иметь низкие физико-механические характеристики, а при высокой величине адгезии возможно хрупкое разрушение ПКМ, так как излишнее увеличение прочности сцепления волокон с матрицей является причиной, способствующей распространению трещин, инициируемых разрушением отдельных волокон. Таким образом, свойства поверхности углеродного армирующего наполнителя, а также толщина и свойства межфазной области на границе раздела между наполнителем и матрицей оказывают значительное влияние на параметры деформирования углепластика и сохранение уровня свойств материала в процессе эксплуатации [9].

Степень адгезии между армирующим наполнителем и полимерной матрицей определяется силами трения на границе раздела «волокно–матрица» (т. е. морфологией поверхности волокна, ее рельефом и шероховатостью, эффективной площадью контакта матрицы и наполнителя, смачиваемостью наполнителя связующим), а также химическим соединением матрицы и наполнителя (наличием на поверхности углеродных волокон функциональных групп). При этом значительно преобладает вклад второго параметра в итоговую величину степени адгезии.

Исходная поверхность углеродного волокна неполярная (химически инертная), гладкая и обладает низкой смачиваемостью. На поверхности волокна присутствуют микропоры, трещины, границы кристаллитов, различные включения и дефекты. Поверхностная энергия немодифицированных углеродных волокон составляет 0,03–0,06 Дж/м². В углеродных волокнах, полученных на основе полиакрилонитрильного (ПАН) прекурсора, на поверхности находятся наиболее ориентированные бездефектные участки графитоподобной структуры (фибриллы из базисных графеновых плоскостей, параллельных поверхности волокна), а также присутствуют краевые углеродные атомы, обладающие нескомпенсированной валентностью, которая обеспечивает возможность

образования кислородсодержащих функциональных групп. На поверхности необработанных углеродных волокон кислородсодержащие группы присутствуют в небольшой концентрации [1]. Содержание кислорода на поверхности высокопрочных волокон составляет 100–300 мкг на 1 г углерода (20–25 % общей площади поверхности), на поверхности высокомодульных волокон: 10–40 мкг на 1 г углерода (10–12 % общей площади поверхности). Кислород на поверхности углеродного волокна частично сорбирован на активных краевых атомах углерода в виде поверхностных комплексов, а также присутствует в виде кислотных и нейтральных (лактонных и гидроксильных) функциональных групп. Активная поверхность волокна, обеспечивающая смачиваемость полимерными связующими, для высокопрочных волокон составляет 4 %, для высокомодульных 0,5–3 % [10]. Таким образом, необходимость в модификации поверхности наиболее выражена для высокомодульных углеродных волокон [11]. Для высокопрочных волокон со стандартным модулем для повышения адгезии достаточно поверхностной обработки средней интенсивности, влияющей преимущественно на морфологию волокна, а не на его химическую активность.

Для повышения межфазного взаимодействия на границе раздела между углеродным армирующим наполнителем и полимерной матрицей в углепластиках разработано большое количество различных методов модификации поверхности углеродного волокна, направленных на регулирование морфологии, поверхностной активности и энергии наполнителя. Некоторые методы показали себя более эффективными, чем другие.

Основными целями модификации поверхности углеродного волокна (в том числе комплексной – например, поверхностной обработки и аппретирования) являются [12]:

- увеличение смачивающей способности волокна по отношению к связующему за счет удаления поверхностного слоя волокна и поверхностных «загрязнений», сорбированных молекул газа, аморфного углерода, примесных атомов и т. п.;
- повышение шероховатости и пористости поверхности волокна, что будет способствовать как физическому «удерживанию» молекул связующего, так и увеличению числа возможных химически активных участков;
- увеличение полярности поверхности и создание на ней активных участков, способствующих образованию водородных связей и реализации ван-дер-ваальсового взаимодействия между молекулами связующего (для реактопластичных полимерных матриц) и поверхностью углеродного волокна;
- создание условий для образования химических связей между функциональными группами поверхности волокна, аппретирующим составом и связующим.

Классическим методом химической модификации поверхности углеродного волокна является окислительная обработка различными методами:

- в газовой среде (воздух, кислород, озон, галогеноподобные смеси, соединения азота);
- в жидкой среде (растворы азотной и соляной кислот, смесь концентрированной азотной и серной кислот, перекись водорода, бихромат или перманганат калия в концентрированных растворах кислот, растворы пероксидисульфата аммония, солей хлорноватистой и хромовой кислот и т. д.);
- электролитическое (электрохимическое) окисление в растворах электролитов (кислоты, щелочи или соли).

Практически все виды химической обработки связаны с окислением и преследуют цель увеличения поверхностной активности (поверхностного натяжения) волокон. Достигается это в результате физической (механической) модификации поверхности волокна – увеличения его удельной поверхности и повышения шероховатости, открытия имеющихся в структуре волокна пор, а также возможного образования новых пор. Увеличение поверхностной активности углеродного волокна осуществляется также

за счет химической модификации поверхности при окислении – образования кислородсодержащих функциональных групп (гидроксильных $\equiv\text{C}-\text{OH}$, карбонильных $\text{C}=\text{O}$ и особенно карбоксильных $-\text{COOH}$), которые способны образовывать ковалентные связи с реакционноспособными группами матрицы и аппрета. Так, с функциональными группами эпоксидных матриц ковалентные связи образуют гидроксильные и карбоксильные группы волокна (рис. 1), а карбонильные группы практически не участвуют в реакциях [1, 6].

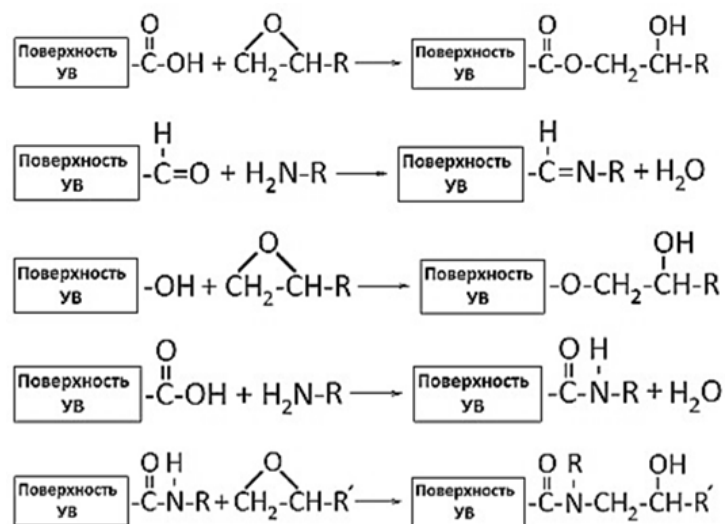


Рис. 1. Схемы возможных химических реакций между функциональными группами углеродных волокон (УВ) и полимерными матрицами [1, 6]

Промышленные методы модификации поверхности углеродных волокон оптимизированы для применения эпоксидных связующих, поэтому одной из целей химической модификации может являться также получение аминогрупп, которые образуют ковалентные связи с эпоксидными смолами, имеющими эпоксидные и гидроксильные группы [13]. Кроме того, активными группами эпоксидного аппрета также являются эпоксидные и аминогруппы.

Любой метод обработки поверхности углеродного волокна приводит к ее травлению и снижению прочности волокна, а интенсивность физической или химической модификации преобладает в зависимости от вида и условий поверхностной обработки волокна. В связи с этим необходимо осуществить подбор условий модификации таким образом, чтобы получить в композиционном материале максимально возможную реализацию свойств волокна.

Каждый метод модификации имеет не только свои преимущества, но и недостатки, в том числе и технологические. По причине того, что углеродные волокна – это хрупкие материалы, которые могут повреждаться в процессе переработки, масштабирование процесса модификации их поверхности до уровня промышленных технологий является сложной задачей и конечной целью многих исследований.

Основные методы исследования поверхности углеродных волокон

Для характеристики поверхности исходных и модифицированных углеродных волокон широко применяются следующие методы:

- различные виды микроскопии (оптическая, сканирующая электронная, атомно-силовая и др.) для исследования морфологии поверхности волокна;
- определение краевого угла смачивания для характеристики смачивающей способности поверхности волокна – чем меньше значение данной величины, тем лучше

смачивание и адгезия: для поверхности волокна всегда существует гистерезис угла смачивания, который находится в диапазоне между минимальным (характерным для высокоэнергетической части поверхности) и максимальным (характерным для низкоэнергетической части поверхности) значениями;

- измерение величины свободной поверхностной энергии для определения активности поверхности волокна – при более высоком значении этой величины (каждой ее составляющей – дисперсионной и полярной) наблюдается более высокая адгезия, которая зависит от качества поверхности (дисперсионная составляющая определяется такими параметрами, как шероховатость и дефекты поверхности; полярная составляющая – наличием функциональных групп, полярностью поверхности и т. д.);

- различные виды спектроскопии (ИК-Фурье, рамановская (комбинационное рассеяние света), рентгеновская фотоэлектронная, энергодисперсионная рентгеновская, рентгенофлуоресцентный анализ и т. д.) для идентификации и определения количества функциональных групп на поверхности волокна;

- рентгеноструктурный анализ для характеристики структуры волокна (рентгеновская дифрактометрия и др.).

Для оценки адгезионной прочности на границе раздела «волокно– матрица» прямым методом применяются микромеханические тесты, объектом испытания которых является отдельное волокно вместе с прилегающим к нему слоем связующего – элементарная ячейка ПКМ. Данные методы оценки обладают высокой чувствительностью к изменениям адгезионной прочности. Наиболее распространены вариации метода выдергивания или выталкивания [14], методы фрагментации [15], т. е. методы, в которых адгезионное соединение разрушается при сдвиге. Так, при определении степени адгезии методом фрагментации разрушение монофиламента в испытываемом образце на более короткие фрагменты означает более высокую адгезию. В зарубежной научно-технической литературе оценка величины адгезии между наполнителем и матрицей в большинстве случаев проводится указанными методами с общим наименованием «определение межфазной прочности при сдвиге» (Interfacial shear strength – IFSS).

Для оценки влияния модификации на механические характеристики углеродного волокна также применяются методы испытания на растяжение элементарного волокна. В частности, в работе [13] выдвинуто предположение, что разрушение углеродных волокон в исходном состоянии и после электрохимического окисления (ЭХО) происходит по различным механизмам, так как дефекты, инициировавшие разрушение волокна, имели различное происхождение.

При испытаниях углепластиков наиболее распространенным методом оценки эффективности поверхностной обработки армирующего наполнителя (величины адгезии на границе раздела) является определение предела прочности при сдвиге образцов углепластиков преимущественно методом короткой балки. Это связано тем, что эксплуатационные нагрузки прикладываются к внешней поверхности ПКМ, в котором армирующие волокна, а значит, и поверхность раздела «волокно–матрица», имеют заданную ориентацию, в результате чего армирующие волокна воспринимают приложенное напряжение через материал матрицы путем сдвига.

Электрохимическое окисление углеродных волокон

В современных промышленных производствах углеродных волокон на этапе поверхностной обработки в основном используются ЭХО или плазменная обработка [16]. Наиболее перспективным методом окислительной обработки поверхности является ЭХО волокон (рис. 2) [17], которое наиболее часто реализовано на практике и применяется в промышленности, поскольку данный процесс позволяет непрерывно осуществлять

модификацию углеродных волокон на одной производственной линии (рис. 3), а его параметры хорошо контролируются [13]. В промышленности стандартная длительность ЭХО составляет 2–4 мин [18].

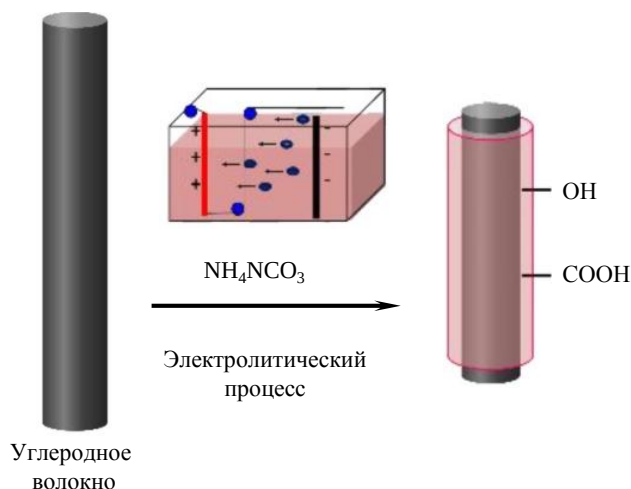


Рис. 2. Принципиальная схема процесса модификации поверхности углеродного волокна методом электрохимического окисления [19]

Электрохимическое окисление углеродных волокон проводится в различных электролитах и при различных условиях. На структуру поверхности волокна кроме типа электролита также влияют pH раствора, потенциал поляризации, продолжительность обработки и морфология исходной поверхности волокна. Тип и количество образующихся на поверхности углеродного волокна функциональных групп зависят от типа электролита, его концентрации, продолжительности обработки и приложенного напряжения.

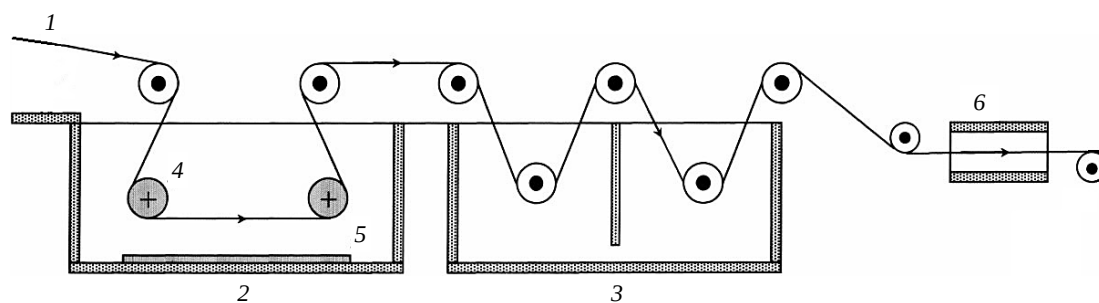


Рис. 3. Схема непрерывного процесса электрохимического окисления [20]: 1 – углеродное волокно; 2 – ванна с раствором электролита; 3 – промывочная ванна; 4 – анод; 5 – катод; 6 – сушка горячим воздухом

В процессе ЭХО при электролизе щелочных или кислотных электролитов на аноде происходит выделение атомарного кислорода. В качестве анода при ЭХО углеродных волокон применяются сами волокна, поэтому часто ЭХО углеродных волокон называется анодным окислением [21]. Существует двухстадийная разновидность процесса ЭХО, при которой на первой стадии процесса углеродное волокно является анодом, а на второй – катодом [22].

Для обработки углеродных волокон в качестве электролитов наиболее часто применяются серная кислота [18, 23] и гидроксид натрия [23]. Исследовано также

большое количество других электролитов, таких как фосфорная [20] и азотная кислоты [23, 24], щелочные растворы [25], гидрокарбонат аммония [19, 23, 26], нитрат аммония, нитрат калия [13, 27], гидрохлорид натрия и др.

В настоящее время большинство исследователей рекомендуют использовать щелочные электролиты, такие как гидроксид натрия, гидрокарбонат аммония [28] и карбонат аммония [23], поскольку продукты распада углеродного волокна в этом случае растворяются в щелочном растворе и не оставляют остатков, что упрощает промывку волокна в отличие от кислотного раствора. Оставшийся электролит также можно удалить прямым нагреванием углеродного волокна, в том числе путем пропускания через него электрического тока. Кроме того, ЭХО в системах щелочных электролитов способствует образованию на поверхности углеродного волокна функциональных групп, реагирующих с эпоксидными матрицами [25, 29]. Так, в результате ЭХО углеродных волокон в растворе карбоната аммония на поверхности волокна образуются пиридиновые и оксипиридиновые группы. Поэтому для повышения адгезии углеродного наполнителя к эпоксидной полимерной матрице ЭХО предпочтительнее проводить в щелочных электролитах.

В процессе ЭХО углеродных волокон протекают сложные физико-химические процессы, приводящие, в частности, к травлению поверхности и образованию продольных каналов и сшивок между волокнами. В результате окисления вытравливаются (удаляются) наименее упорядоченные участки поверхности углеродного волокна – слабо связанные поверхностные слои углерода толщиной 15–50 нм, поверхность волокна становится более гладкой и одновременно открываются атомы углерода, расположенные в торцах базисных плоскостей, активность которых в ≥ 10 раз больше активности атомов углерода, лежащих внутри графеновых плоскостей. В результате ЭХО также увеличивается полярная составляющая свободной поверхностной энергии волокна [9].

Однако высокие плотности тока приводят к значительному травлению поверхности волокна и снижению его прочностных свойств, особенно прочности при растяжении [26]. Так, в работе [20] показано, что ЭХО в кислотном растворе следует проводить при очень низких значениях плотности тока: исследован процесс ЭХО углеродного волокна марки TZ-307 12K фирмы Taekwang в 10 %-ном растворе фосфорной кислоты.

В процессе ЭХО возможно чрезмерное образование кислорода, который приводит к деструкции структуры волокна и снижению его физико-механических свойств. Причиной снижения прочности волокна при растяжении после ЭХО большинство научных групп считают происходящее в результате слишком глубокого окисления поверхности отслаивание части упорядоченного внешнего кристаллического слоя волокна и появление на поверхности участков неупорядоченного внутреннего ядра [29, 30]. Процесс ЭХО также снижает термоокислительную устойчивость углеродных волокон. Таким образом, электрохимическая обработка удаляет загрязнения и слабо связанный графитовый слой с поверхности волокна, но при этом создает дефекты на поверхности.

Обработка поверхности углеродных волокон с помощью ЭХО снижает критическую длину волокна (длина волокна, до которой напряжение, воспринимаемое волокном в углепластике, возрастает и становится равным прочности волокна) с 0,35–0,60 до 0,1–0,2 мм [31]. Как правило, углепластики на основе углеродных армирующих наполнителей с поверхностной обработкой разрушаются в плоскости, перпендикулярной направлению армирования, с многократным изменением направления роста трещин в отличие от углепластиков на основе немодифицированных волокон, которые разрушаются как в плоскости, перпендикулярной ориентации наполнителя, так и путем расслаивания.

Электрохимическое окисление, применяемое в промышленности, увеличивает площадь поверхности высокопрочных волокон на 3–4 % и до 20 % для высокомодульных

волокон [9]. Однако имеются данные, что прочность и удельная площадь поверхности углеродных волокон не изменяются в результате ЭХО [13, 20, 23, 32]. Имеются также другие расхождения в результатах исследования процесса ЭХО различными научными группами [25]. Общеизвестным считается, что умеренная поверхностная обработка не приводит к существенным изменениям морфологии поверхности волокна [33].

Процесс ЭХО по сравнению с другими методами модификации обладает такими *преимуществами*, как скорость, равномерность и контролируемость степени окисления поверхности, а также возможностью регулирования ее развитостью. К преимуществам модификации методом ЭХО можно отнести и тот факт, что этот процесс не требует применения сложных реагентов и дорогого оборудования. К *недостаткам* метода относятся многостадийность технологии модификации углеродных волокон, а также проблема утилизации химических агрессивных веществ. После процесса ЭХО осуществляются промывка волокна от остатков электролита и сушка, в результате чего образуются жидкие отходы, которые требуют утилизации. Кроме того, возможно неравномерное протекание процесса ЭХО по ширине ванны в результате неравномерности электрического поля из-за неправильно подобранной формы электродов. Возможно также неравномерное протекание процесса модификации на поверхности элементарных волокон в объеме нити из-за поляризации раствора электролита. Данные эффекты могут быть минимизированы в результате правильного технологического оснащения процесса ЭХО, который может также рассматриваться как дополнительная модификация армирующего наполнителя при получении углепластиков с особыми свойствами – например, электропроводящих [19].

Примеры исследований применения ЭХО углеродного армирующего наполнителя для повышения механических характеристик ПКМ

В работе [13] исследовано углеродное волокно, полученное на основе ПАН-прекурсора марки Rapex 35 50K фирмы Zoltek Co без поверхностной обработки и аппрета, а также с электрохимической обработкой, выполненной в условиях производства. Отмечено, что после такой обработки диаметр монофиламента уменьшился в среднем на 0,1 мкм, рельеф поверхности углеродного волокна незначительно сгладился (высота продольных образований уменьшилась с 200–250 до 150–200 нм), а поверхность очистилась от загрязнений. Пористость поверхности волокна до и после электрохимической обработки не изменилась. Для волокон после ЭХО наблюдалось увеличение количества кислорода на поверхности с 2 до 7 % (в виде гидроксильных и карбоксильных групп, небольшого количества карбоксильных и лактонных групп) и азота – до 5 %. Поверхностная энергия волокон в результате обработки увеличилась незначительно (с 64 до 68 мДж/м²), при этом увеличилась только ее полярная составляющая – с 15 до 19 мДж/м². Прочность при растяжении монофиламента после ЭХО показала также небольшое увеличение (5–6 %). Однако для образцов углепластиков на основе волокна после ЭХО наблюдался рост прочности при изгибе в направлении 0 градусов на 12 %, а в направлении 90 градусов – на 138 %, модуль упругости при изгибе остался на том же уровне, а предел прочности при межслойном сдвиге увеличился на 38 %.

Аналогичные зависимости получены в работе [26], в которой исследован процесс ЭХО углеродных волокон в растворе гидрокарбоната аммония с концентрацией 7,5 % при различном приложенном напряжении – от 0 до 23 В (с плотностью тока от 0 до 1,0 А/м² соответственно). Наблюдалось увеличение содержания кислорода (содержания кислотных групп) и азота на поверхности углеродного волокна, что привело к повышению межфазного взаимодействия и, как следствие, к росту прочности при межслойном сдвиге для образцов углепластика. Однако при плотности тока >0,7 А/м² степень межфазного взаимодействия снизилась, что привело к снижению механических характеристик углепластика.

В работе [23] углеродные волокна Panex 33 фирмы Zoltek Co подвергнуты ЭХО в различных условиях: с использованием в качестве электролитов гидроксида натрия, гидрокарбоната аммония, карбоната аммония, серной и азотной кислот с концентрацией от 3 до 20 % и приложенным напряжением от 0,5 до 5 В. Показано, что тип образующихся на поверхности углеродных волокон функциональных групп зависит от типа электролита, а их количество – от концентрации электролита и применяемого напряжения. При этом отмечено, что ЭХО в растворе карбоната аммония не приводит к значительному изменению химического состава поверхности и величины межфазной адгезии. Окисление в гидрокарбонате аммония и азотной кислоте приводит к образованию на поверхности углеродных волокон нитрат-ионов или нитрилоксидов. В растворе гидрокарбоната аммония также наблюдалось образование карбоксилат-ионов и амидных групп. В случае обработки азотной кислотой наблюдалось увеличение адгезии между матрицей и волокном, а окисление в растворах гидрокарбоната аммония и серной кислоты привело к незначительному увеличению степени взаимодействия между волокном и матрицей. Наибольшее увеличение параметра IFSS наблюдалось для углеродных волокон, обработанных в среде гидроксида натрия с концентрацией 20 % при напряжении 0,5 В. Однако зависимость данного показателя от концентрации электролита и величины напряжения нелинейная. В целом на тип и количество функциональных групп на поверхности волокна наиболее сильное влияние оказали такие электролиты, как гидроксид натрия и серная кислота.

В работе [34] исследованы основные характеристики поверхности углеродных волокон марки УКН производства ООО «Аргон», подвергнутых ЭХО с различной интенсивностью (силой тока 1, 2 и 4 А). Показано, что ЭХО приводит к изменению физико-химического состава поверхности углеродных волокон, а также к сегрегации примесных атомов натрия на поверхности волокон. В результате электрохимической обработки с поверхности углеродных волокон удаляется поверхностный слой с большей степенью аморфизации и повышенным содержанием соединений натрия, что приводит к увеличению прочности соединения волокна и матрицы. Однако на поверхности волокон после ЭХО не обнаружено кислородсодержащих функциональных групп, способных к образованию связи между волокном и матрицей в отличие от поверхности волокон, не подвергнутых ЭХО, которая содержала гидроксильные группы. В результате сделано предположение, что ЭХО приводит к химической сегрегации натрия из объема волокна, который вступает в реакцию с гидроксильными группами поверхности волокна, разрушая их связь с углеродом. В свою очередь, увеличение тока ЭХО приводит к вторичному загрязнению поверхности волокна натрием, ухудшению адгезии между волокном и матрицей и в итоге к снижению прочности ПКМ.

В работе [35] рассмотрено влияние анодного окисления на физические и химические свойства высокопрочного углеродного волокна марки GQ4522 фирмы Weihai Tuozhan Fiber Co Ltd, изготовленного из ПАН-прекурсора. В качестве электролита использован раствор гидрокарбоната аммония. Электролиз проводился в течение 85 с при плотности тока $0,23 \text{ мА/см}^2$. Показано, что ЭХО способствует повышению шероховатости поверхности волокна, а также образованию активных функциональных групп на поверхности, что приводит к увеличению прочности межфазного взаимодействия. Для углеродного волокна, подвергнутого электрохимической обработке и аппретированию, наблюдалась максимальная поверхностная энергия $\sim 65 \text{ мН/м}$. Максимальные значения предела прочности при межслойном сдвиге (104 МПа) и изгибе (1608 МПа) имели образцы углепластика, изготовленного из углеродного волокна, подвергнутого ЭХО и аппретированию.

В работе [29] углеродное волокно фирмы Jiling Carbon Co Ltd подвергалось ЭХО в растворе смеси гидрокарбоната аммония и одноводного оксалата аммония в различных соотношениях. Обработку проводили при плотности тока $1,3 \text{ мА/см}^2$ в течение 104 с.

В результате обработки прочность углеродного волокна при растяжении в микропластике увеличилась на 17,1 %. Кроме того, на 14,5 % увеличился предел прочности при сдвиге образцов углепластика на основе модифицированных волокон (преимущественно за счет карбоксильных функциональных групп волокна). В результате обработки содержание кислорода на поверхности увеличилось на 2–5 %, азота – на 0,1–1 % в результате окисления и/или аминирования краевых атомов углерода. Отмечено также, что в результате ЭХО уменьшился размер кристаллитов на 23–27 %, что способствовало росту прочности при растяжении как следствие уменьшения остаточных напряжений на границах анизотропных кристаллитов в структуре волокна. Кроме того, отмечено, что кристаллиты меньшего размера содержат большее число краевых атомов углерода, которые способны образовывать функциональные группы.

Таким образом, в настоящее время в связи с необходимостью улучшения свойств ПКМ наблюдается рост интереса к разработке инновационных, эффективных, высокопроизводительных методов модификации поверхности углеродных волокон с минимальными изменениями исходной структуры [36]. Исследования, объясняющие структурные и функциональные характеристики углеродных волокон, и различные методы улучшения свойств их поверхности являются необходимыми [37, 38].

Объектом исследований в данной области также является система углепластика в целом и понимание ее функционирования. Для каждого вида связующего требуется определенная поверхностная обработка углеродного наполнителя, так как один и тот же тип модификации наполнителя может привести к различной степени адгезии для различных матриц. Поверхностная обработка армирующего наполнителя приводит к образованию на границе раздела между волокном и матрицей межфазной области очень сложной структуры. Предварительная обработка армирующего наполнителя перед получением ПКМ на его основе часто сопровождается обработкой при повышенной температуре, что также может изменять состояние поверхности и влиять на формирование межфазного соединения. Кроме того, в ПКМ межфазное взаимодействие происходит самопроизвольно и при отсутствии поверхностной обработки наполнителя, что осложняет изучение этого процесса.

Заключения

Модификация поверхности углеродных армирующих наполнителей, в частности ЭХО, является сложным процессом. Для достижения оптимальных свойств углепластика важное значение имеет правильный выбор условий ЭХО, особенно типа электролита и его концентрации.

Взаимодействие волокна и матрицы определяется химическим составом всей поверхности волокна, а не только содержанием отдельных типов функциональных групп. Однако стремление к повышению содержания функциональных групп на поверхности волокна в результате ЭХО ограничивается количеством функциональных групп матрицы, способных вступать в реакцию.

Кроме поверхностной обработки значительное влияние на прочность адгезионного соединения волокна и матрицы в композиционном материале оказывает тип аппрета на поверхности волокна. В связи с тем, что между аппретом и активными функциональными группами на поверхности волокна осуществляется необратимое взаимодействие, необходимо более глубокое изучение влияния обоих этих факторов на межфазную адгезию.

Несмотря на то, что организация контакта на границе раздела между волокном и матрицей сама по себе является сложной задачей, необходимо также сохранение данного взаимодействия при эксплуатации изделий из ПКМ.

Список источников

1. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский В.Я., 2007. 496 с.
2. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
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: 18.11.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.
4. Сидорина А.И., Сафронов А.М., Куцевич К.Е., Клименко О.Н. Углеродные ткани для изделий авиационной техники // Труды ВИАМ. 2020. № 12 (94). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58.
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. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: Сайнс-пресс, 2007. 192 с.
7. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Кулагина Г.С., Шульдешова П.М. Исследование возможности повышения стойкости к удару тонколистовых углепластиков за счет плакирования арамидным органопластиком // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 20.10.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-35-42.
8. Sidorina A.I., Gunyaeva A.G. Modification of Surface of Reinforcing Carbon Fillers for Polymeric Composite Materials by Plasma Treatment (Review) // Fibre Chemistry. 2017. Vol. 49. No. 1. P. 24–27.
9. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. М.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
10. Углеродные волокна и углекомпозиты / под ред. Э. Фитцера. М.: Мир, 1988. 338 с.
11. Zhang X., Pei X., Jia Q., Wang Q. Effects of CFs surface treatment on the tribological properties of 2D woven carbon fabric/polyimide composites // Applied Physics A. 2009. Vol. 95. P. 793–799.
12. Tiwari S., Bijwe J. Surface treatment of carbon fibers – a review // Procedia Technology. 2014. Vol. 14. P. 505–512.
13. Vautard F., Ozcan S., Meyer H. Properties of thermos-chemically surface treated carbon fibers and their epoxy and vinyl ester composites // Composites: Part A. 2012. Vol. 43. P. 1120–1133.
14. Гуляев А.И., Медведев П.Н., Сбитнева С.В., Петров А.А. Экспериментальное исследование по оценке адгезионной прочности «волокно–матрица» в углепластиках 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.
15. Zhang J. Different surface treatments of carbon fibers and their influence on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites. Paris, 2012. URL: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01146459> (дата обращения: 15.07.2021).
16. Mahltig B., Kyosev Y. Inorganic and Composite Fibers: Production, Properties, and Applications. Woodhead Publishing, 2018. 343 p.
17. Гарифуллин А.Р., Абдуллин И.Ш. Современное состояние проблемы поверхностной обработки углеродных волокон для последующего их применения в полимерных композитах в качестве армирующего элемента // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 7. URL: <https://cyberleninka.ru/article/sovremennoe-sostoyanie-problemy-poverhnostnoy-obrabotki-uglerodnyh-volokon-dlya-posleduyushhego-ih-primeneniya-v-polimernyh> (дата обращения: 08.06.2021).
18. Eyckens D.J., Arnold C.L., Simon Z. et al. Covalent sizing surface modification as a route to improved interfacial adhesion in carbon fiber-epoxy composites // Composites: Part A. 2021. Vol. 140. P. 1–7.
19. Yuan X., Zhu B., Cai X. et al. Influence of different surface treatments on the interfacial adhesion of graphene oxide/carbon fiber/epoxy composites // Applied Surface Science. 2018. Vol. 458. P. 996–1005.

20. Park S.-J., Kim M.-H. Effect of acidic anode treatment on carbon fibers for increasing fiber-matrix adhesion and its relationship to interlaminar shear strength of composites // *Journal of Material Science*. 2000. Vol. 35. P. 1901–1905.
21. *Comprehensive Composite Materials* / ed. T.-W. Chow Oxford: Pergamon Press, 2000. Vol. 1: Fiber reinforcements and general theory of composite. 824 p.
22. Ma Y.J., Wang J.L., Cai X.P. The Effect of Electrolyte on Surface Composite and Microstructure of Carbon Fiber by Electrochemical Treatment // *International Journal of Electrochemical Science*. 2013. Vol. 8. P. 2806–2815.
23. Gulyas J., Foldes E., Lazar A., Pukanszky B. Electrochemical oxidation of carbon fibers: surface chemistry and adhesion // *Composites: Part A*. 2001. Vol. 32. P. 353–360.
24. Wang Y.Q., Zhang F.Q., Sherwood P.M. Interfacial interactions between polyvinyl alcohol and carbon fiber electrochemically oxidized in nitric acid solution // *Chemistry of Materials*. 1999. Vol. 11. P. 2573–2583.
25. Bismarck A., Kumru M.E., Springer J., Simitzis J. Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems // *Applied Surface Science*. 1999. Vol. 143. P. 45–55.
26. Qian X., Zhi J., Chen L. et al. Effect of low current density electrochemical oxidation on the properties of carbon fiber-reinforced epoxy resin composites // *Surface and Interface Analysis*. 2012. Vol. 45. P. 937–942.
27. Waseem S.F., Gardner S.D., He G.R. et al. Adhesion and surface analysis of carbon fibres electrochemically oxidized in aqueous potassium nitrate // *Journal of Materials Science*. 1998. Vol. 33. P. 3151–3162.
28. Губанов А.А. Разработка процесса электрохимической модификации поверхности углеродного волокна с целью увеличения прочности углепластиков: дис. ... канд. техн. наук. М., 2015. URL: <https://diss.muotr.ru/author/82/> (дата обращения: 08.09.2021).
29. Liu J., Tian Y., Chen Y., Liang J. Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aqueous compound solution // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256. P. 6199–6204.
30. Guo Y., Liu J., Liang J. Surface state of carbon fibers modified by electrochemical oxidation // *Journal of Materials Science and Technology*. 2005. Vol. 21. P. 371–375.
31. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та, 2013. Ч. 1. 118 с.
32. Moshonov A., Li H., Muzzy J.D. Electrochemical surface treatment of carbon fibers // 36th Int. SAMPE Symposium. 1991. Vol. 36. P. 1787–1801.
33. Donnet J.B., Bansal R.C. *Carbon Fibers*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1990. 470 p.
34. Борман В.Д., Варшавский В.Я., Кванин А.Л. и др. Сегрегация примесей на поверхности углеродного волокна при электрохимической обработке // *Композиты и наноструктуры*. 2011. № 3. С. 24–35.
35. Ma Q., Gu Y., Li M., Wang S., Zhang Z. Effects of surface treating methods of high-strength carbon fibers on interfacial properties of epoxy resin matrix composite // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 379. P. 199–205.
36. Raphael N., Namratha K., Chandrashekar B.N. et al. Surface modification and grafting of carbon fibers: A route to better interface // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2018. Vol. 64. P. 75–101.
37. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
38. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.

References

1. Varshavsky V.Ya. *Carbon fibres*. Moscow: Varshavsky V.Ya., 2007, 496 p.
2. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
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: November 18, 2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.

4. Sidorina A.I., Safronov A.M., Kutsevich K.E., Klimenko O.N. Carbon fabrics for aircraft products. *Trudy VIAM*, 2020, no. 12 (94), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 8, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58.
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. Meleshko A.I., Polovnikov S.P. *Carbon, carbon fibers, carbon composites*. Moscow: Sciencepress, 2007, 192 p.
7. Zhelezina G.F., Solovieva N.A., Kulagina G.S., Shuldeshova P.M. Study of the possibility of increasing the impact resistance of thin-sheeted carbon fiber-reinforced plastics due to cladding with aramid organoplastics. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 20, 2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-35-42.
8. Sidorina A.I., Gunyaeva A.G. Modification of Surface of Reinforcing Carbon Fillers for Polymeric Composite Materials by Plasma Treatment (Review). *Fibre Chemistry*, 2017, vol. 49, no. 1, pp. 24–27.
9. Mikhailin Yu.A. *Structural polymeric composite materials*. Moscow: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2008, 822 p.
10. *Carbon fibers and carbon composites*. Ed. E. Fitzer. Moscow: Mir, 1988, 338 p.
11. Zhang X., Pei X., Jia Q., Wang Q. Effects of CFs surface treatment on the tribological properties of 2D woven carbon fabric/polyimide composites. *Applied Physics A*, 2009, vol. 95, pp. 793–799.
12. Tiwari S., Bijwe J. Surface treatment of carbon fibers – a review. *Procedia Technology*, 2014, vol. 14, pp. 505–512.
13. Vautard F., Ozcan S., Meyer H. Properties of thermos-chemically surface treated carbon fibers and their epoxy and vinyl ester composites. *Composites: Part A*, 2012, vol. 43, pp. 1120–1133.
14. 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.
15. Zhang J. *Different surface treatments of carbon fibers and their influence on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites*. Paris, 2012. Available at: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01146459> (accessed: July 15, 2021).
16. Mahltig B., Kyosev Y. *Inorganic and Composite Fibers: Production, Properties, and Applications*. Woodhead Publishing, 2018. 343 p.
17. Garifullin A.R., Abdullin I.Sh. The current state of the problem of surface treatment of carbon fibers for their subsequent use in polymer composites as a reinforcing element. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, no. 7. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/sovremennoe-sostoyanie-problemy-poverhnostnoy-obrabotki-uglerodnyh-volokon-dlya-posleduyushhego-ih-primeneniya-v-polimernykh> (accessed: June 08, 2021).
18. Eyckens D.J., Arnold C.L., Simon Z. et al. Covalent sizing surface modification as a route to improved interfacial adhesion in carbon fiber-epoxy composites. *Composites: Part A*, 2021, vol. 140, pp. 1–7.
19. Yuan X., Zhu B., Cai X. et al. Influence of different surface treatments on the interfacial adhesion of graphene oxide/carbon fiber/epoxy composites. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 458, pp. 996–1005.
20. Park S.-J., Kim M.-H. Effect of acidic anode treatment on carbon fibers for increasing fiber-matrix adhesion and its relationship to interlaminar shear strength of composites. *Journal of Material Science*, 2000, vol. 35, pp. 1901–1905.
21. *Comprehensive Composite Materials*. Ed. T.-W. Chow. Oxford: Pergamon Press, 2000, vol. 1: Fiber reinforcements and general theory of composite, 824 p.
22. Ma Y.J., Wang J.L., Cai X.P. The Effect of Electrolyte on Surface Composite and Microstructure of Carbon Fiber by Electrochemical Treatment. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, vol. 8, pp. 2806–2815.
23. Gulyas J., Foldes E., Lazar A., Pukanszky B. Electrochemical oxidation of carbon fibers: surface chemistry and adhesion. *Composites: Part A*, 2001, vol. 32, pp. 353–360.

24. Wang Y.Q., Zhang F.Q., Sherwood P.M. Interfacial interactions between polyvinyl alcohol and carbon fiber electrochemically oxidized in nitric acid solution. *Chemistry of Materials*, 1999, vol. 11, pp. 2573–2583.
25. Bismarck A., Kumru M.E., Springer J., Simitzis J. Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems. *Applied Surface Science*, 1999, vol. 143, pp. 45–55.
26. Qian X., Zhi J., Chen L. et al. Effect of low current density electrochemical oxidation on the properties of carbon fiber-reinforced epoxy resin composites. *Surface and Interface Analysis*, 2012, vol. 45, pp. 937–942.
27. Waseem S.F., Gardner S.D., He G.R. et al. Adhesion and surface analysis of carbon fibres electrochemically oxidized in aqueous potassium nitrate. *Journal of Materials Science*, 1998, vol. 33, pp. 3151–3162.
28. Gubanov A.A. *Development of the process of electrochemical modification of the surface of carbon fiber in order to increase the strength of carbon fiber*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2015. Available at: <https://diss.muctr.ru/author/82/> (accessed: September 8, 2021).
29. Liu J., Tian Y., Chen Y., Liang J. Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aqueous compound solution. *Applied Surface Science*, 2010, vol. 256, pp. 6199–6204.
30. Guo Y., Liu J., Liang J. Surface state of carbon fibers modified by electrochemical oxidation. *Journal of Materials Science and Technology*, 2005, vol. 21, pp. 371–375.
31. Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. *Polymer composite materials*: textbook. Tomsk: Tomsk Publishing House Polytechnic University, 2013, part 1, 118 p.
32. Moshonov A., Li H., Muzzy J.D. Electrochemical surface treatment of carbon fibers. *36th Int. SAMPE Symposium*, 1991, vol. 36, pp. 1787–1801.
33. Donnet J.B., Bansal R.C. *Carbon Fibers*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1990. 470 p.
34. Borman V.D., Varshavsky V.Ya., Kvanin A.L. Segregation of impurities on the surface of carbon fiber during electrochemical processing. *Kompozity i nanostruktury*, 2011, no. 3, pp. 24–35.
35. Ma Q., Gu Y., Li M., Wang S., Zhang Z. Effects of surface treating methods of high-strength carbon fibers on interfacial properties of epoxy resin matrix composite. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 379, pp. 199–205.
36. Raphael N., Namratha K., Chandrashekar B.N. et al. Surface modification and grafting of carbon fibers: A route to better interface. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2018, vol. 64, pp. 75–101.
37. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
38. 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.

Информация об авторах

Сидорина Александра Игоревна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexandra I. Sidorina, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 24.12.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 28.12.2021.

The article was submitted 24.12.2021; approved and accepted for publication after reviewing 28.12.2021.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-75-83

**РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ
ПОНИЖЕННОЙ ПЛОТНОСТИ (обзор)***Е.Е. Беспалова¹, А.А. Беляев¹, К.Л. Девин¹*

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

Аннотация. Рассмотрены вопросы создания радиопоглощающих полимерных композиционных материалов диэлектрического типа пониженной плотности. Приведены основные характеристики ряда разработанных отечественных и зарубежных вспененных радиопоглощающих материалов (РПМ), описаны технологии их получения и сферы применения, а также рассмотрены особенности РПМ для использования в безэховых камерах. Приведены характеристики РПМ пониженной плотности, разработанные в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Ключевые слова: радиотехнические материалы, радиопоглощающие материалы, пористые материалы, полимерные композиционные материалы, пониженная плотность, материалы для безэховых камер, поглотители электромагнитных волн

Для цитирования: Беспалова Е.Е., Беляев А.А., Девин К.Л. Радиопоглощающие материалы пониженной плотности (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-75-83.

Scientific article

LOW DENSITY RADIO ENGINEERING MATERIALS (review)*Е.Е. Bespalova¹, А.А. Belyaev¹, К.Л. Devin¹*

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 is devoted to the creation of radio-absorbing polymer composite materials of a dielectric type of reduced density. The main characteristics of a number of developed domestic and foreign foamed radio-absorbing materials are given, the technologies for their production, the scope of application are described and the features of radio-absorbing materials for use in anechoic camera are considered. The characteristics of the reduced density radio-absorbing materials developed at the Kurchatov Institute Research Center – VIAM are given.

Keywords: radio engineering materials, radio absorbing materials, porous materials, polymer composite materials, the lowered density, materials for anechoic camera, absorbers of electromagnetic waves

For citation: Bepalova E.E., Belyaev A.A., Devin K.L. Low density radio engineering materials (review). Trudy VIAM, 2022, no. 4 (110), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-75-83.

Введение

Современный уровень развития техники характеризуется высокой интеграцией разнообразной радиоэлектронной аппаратуры в едином функциональном объеме, что требует комплексного подхода для решения вопросов электромагнитной совместимости. Вместе с тем необходимо также решение вопросов в части облицовки помещений и стендов, предназначенных для проведения испытаний на электромагнитную совместимость, тестирования и настройки радиоэлектронной аппаратуры. Одним из эффективных способов решения указанных задач является применение полимерных композиционных материалов, в том числе радиопоглощающих материалов (РПМ) [1–3].

Радиопоглощающие материалы могут быть разделены по принципу взаимодействия с электромагнитным излучением (материалы диэлектрического и магнитодиэлектрического типов), а также по рабочему частотному диапазону (материалы узко- и широкополосные). Материалы с диэлектрическими потерями, поглощающие падающую электромагнитную волну в широком диапазоне частот, наиболее подходят для решения указанных ранее задач. В настоящее время разработана широкая номенклатура РПМ, представляющих собой полимерные композиционные материалы, состоящие из диэлектрической матрицы и проводящего наполнителя. Кроме того, РПМ условно можно разделить на конструкционные панели (стекло-, органопластик и др.), эластичные панели или листовый материал (на основе пенополиуретана, волокнистые маты, асбокартон и др.) и объемные блоки (пирамидальной или конусообразной формы, с трубчатой структурой и др.). Одновременно с необходимым уровнем значений коэффициента отражения РПМ должны удовлетворять требованиям по массогабаритным параметрам [4–7]. В этом плане особый интерес представляют РПМ пониженной плотности на основе вспененной или пористой матрицы. Такие материалы представляют собой гетерогенную систему с органической или неорганической матрицей и с введенными в их состав диспергированными проводящими частицами [8, 9]. Основными наполнителями РПМ диэлектрического типа являются углеродсодержащие материалы (сажа, углеродные или науглероженные волокна, нанотрубки, графит и др.).

Добиться в материале оптимального поглощения электромагнитных волн при минимальном их отражении от внешней границы раздела сред можно благодаря изменению в структуре материала диэлектрической проницаемости по экспоненциальному закону. Изменение реализуется путем применения неоднородных или многослойных структур, в которых действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости обычно изменяются плавно или по ступенчатому закону соответственно, увеличиваясь от внешнего слоя к металлическому экрану (подложке) [10, 11]. Добиться изменения диэлектрической проницаемости возможно за счет неоднородного распределения в объеме материала в целом или послойно проводящего наполнителя, а также благодаря использованию различных объемных геометрических форм [12]. Радиопоглощающие материалы в виде объемных форм в основном находят применение для облицовки измерительных стендов или внутренних поверхностей безэховых камер, которые служат для проведения измерений и испытаний радиоэлектронного оборудования. Чаще всего такие поглотители состоят из пирамидальных радиопоглощающих элементов, способных поглощать падающее на их поверхность электромагнитное излучение с высокой эффективностью в широком диапазоне частот – от десятков мегагерц до десятков гигагерц. Для обеспечения безэховости в рабочей зоне $\sim(-60\div-45)$ дБ необходимо применение РПМ в виде объемных форм с уровнями отражения как минимум того же порядка. Проблема разработки малоотражающего материала для безэховых камер – это, по существу, проблема разработки переходного слоя с активными потерями, который при небольшой толщине осуществлял бы согласование свободного пространства

с полупространством, где электромагнитное поле отсутствует (например, с областью, ограниченной идеальным экраном) [13].

К РПМ малой плотности не предъявляются жесткие требования по прочностным характеристикам и стойкости к внешним воздействующим факторам. Однако в связи с тем, что безэховые камеры представляют собой помещения, в которых может находиться персонал, к выбору материалов предъявляют жесткие требования по горючести и дымовыделению. Кроме того, поскольку безэховые камеры по своей сути являются изолированными помещениями и могут быть значительных объемов, к РПМ предъявляют дополнительные требования, такие как отсутствие выделений вредных соединений при эксплуатации, удобство при монтаже и эксплуатации, минимальные габариты и масса, возможность использования в помещениях с определенным классом чистоты, а также минимальная стоимость.

В зависимости от технологии изготовления РПМ пониженной плотности могут иметь вариации значений электрофизических свойств. Технологии переработки РПМ позволяют получать как объемные, так и листовые материалы различных конфигурации и плотности. В качестве матриц для таких материалов часто используют пенопласты, пенорезины и поропласты (с закрытой и открытой пористостью), полученные путем вспенивания или порообразования полимерных композиций. Плотность материала определяется природой наполнителя, его формой и размером частиц, а также плотностью упаковки [14–18]. Основным преимуществом РПМ с пониженной плотностью и малыми значениями относительной диэлектрической проницаемости является возможность обеспечения минимальных значений отражения падающей электромагнитной волны от поверхностного слоя материала [19].

При разработке РПМ пониженной плотности главными задачами становятся расширение рабочего диапазона частот и снижение плотности материала без ухудшения радиотехнических характеристик.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.3. «Материалы и покрытия для защиты от ЭМИ, ударных, вибрационных, акустических и электрических воздействий» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [20–22].

Радиопоглощающие материалы на основе вспененных матриц

В настоящее время для создания облегченных РПМ в качестве матрицы широко применяют пенополиуретан, обеспечивающий механические и эксплуатационные свойства материала и фиксирующий распределение частиц различных дисперсных электропроводящих наполнителей в его объеме. Исходные компоненты для получения пенополиуретана выпускают серийно, их разнообразное сочетание позволяет получать материал с различными технологическими характеристиками, отвечающими заданным требованиям. Пенополиуретан легко формовать как в виде листов (для получения РПМ малой толщины), необходимых для размещения на защищаемых поверхностях и обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры, так и в виде пирамид для монтажа на стенах безэховых камер. Высота пирамид может достигать 1 м (в редких случаях – и более), рабочий диапазон электромагнитного излучения таких материалов обычно составляет от 100 МГц до 100 ГГц. Возможно также изготовление РПМ для безэховых камер в виде плоских матов различной толщины. Характеристики некоторых листовых поглотителей приведены в работе [23].

Радиопоглощающие материалы на полиуретановой основе сочетают такие эксплуатационные особенности, как пониженная плотность, гибкость и высокая адгезия к различным поверхностям. Отечественные и зарубежные разработки РПМ направлены

на улучшение технологических и эксплуатационных свойств материалов, в том числе на придание им огнестойкости.

Радиопоглощающий материал марки «Мох», разработанный в ООО НПП «Радиострим», представляет собой пирамидальные блоки из пенополиуретана с распределенным в объеме нанодисперсным наполнителем [24].

Материал выпускают в двух модификациях:

- одно- или многослойные листовые конструкции толщиной от 20 до 90 мм с коэффициентом отражения $\sim(-15\div-20)$ дБ в диапазоне длин волн от 0,3 до 10,0 см (3–100 ГГц);
- пирамидальные конструкции высотой от 250 до 500 мм с коэффициентами отражения $-30\div-40$ дБ в диапазоне длин волн от 0,3 до 50,0 см (0,6–100 ГГц) (рис. 1).



Рис. 1. Пирамидальный радиопоглощающий материал марки «Мох», разработанный в ООО НПП «Радиострим»

Материал может быть изготовлен во влагозащищенном или трудногорючем исполнении с использованием специальной пропитки.

Радиопоглощающие материалы марок AMF-5, AMF-10, AMP-20, AMP-30, AMP-45, AMP-60 и AMP-100, разработанные в ООО НПК «ТЕСАРТ», представляют собой диэлектрические панели пирамидального или плоского типа, изготовленные из эластичного пенополиуретана с углеродным наполнителем. На рис. 2 представлен материал серии AMP.



Рис. 2. Пирамидальный радиопоглощающий материал серии AMP, разработанный в ООО НПК «ТЕСАРТ»

Радиопоглощающие материалы пропитаны огнезащитным составом и соответствуют группе горючести Г1 по ГОСТ 30244–94. Возможен также выпуск материалов, соответствующих группе горючести Г4 [25].

Высота панелей материалов плоского типа варьируется от 50 до 1000 мм, значения коэффициента отражения: $\sim(-20\div-50)$ дБ в диапазоне рабочих частот от 0,2 до 100,0 ГГц.

Материалы марки C-RAM AR в виде листов и марки C-RAM SFC в виде пирамидальных конструкций, разработанные компанией Cuming Microwave Corporation (США), выполнены на основе вспененных полиуретанов и рассчитаны на средние значения плотностей потока падающей мощности СВЧ-излучения и температуры. Радиопоглощающие материалы отличаются гибкостью, малой массой и хорошими радиофизическими характеристиками. Для материала марки C-RAM AR коэффициент отражения составляет не более -20 дБ на частотах от 5 ГГц и более (рис. 3, а), а для пирамидального материала марки C-RAM SFC – не более $-45\div-50$ дБ при соотношении толщины материала и максимальной длины волны как $1/6$ к $1/5$ (рис. 3, б). Данные материалы являются хорошей основой для обеспечения высокого уровня безэховости испытательных камер [26].

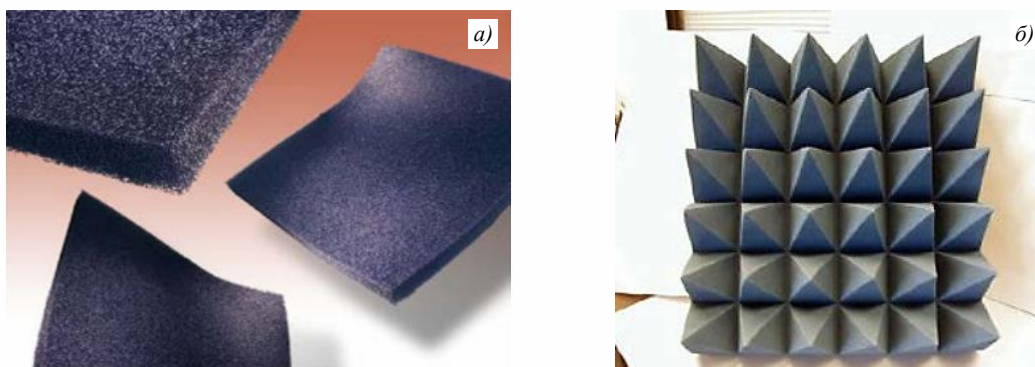


Рис. 3. Радиопоглощающие материалы марки C-RAM серий AR (а) и SFC (б), разработанные компанией Cuming Microwave Corporation (США)

Пирамидальный РПМ облегченного типа серии PF производства компании Frankonia (Германия) изготовлен из пенополиуретана. Материал получают путем литья пеноблока с его последующей резкой. Диапазон рабочих частот – от 30 МГц до 100 ГГц. Мощность поля, при которой может работать материал, 200 мВт/см^2 . Высота пирамид варьируется от 80 до 1000 мм. Внешний вид блока пирамидального материала серии PF представлен на рис. 4 [27].

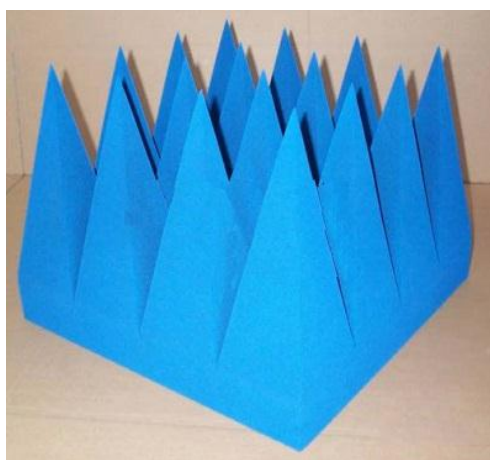


Рис. 4. Пирамидальный радиопоглощающий материал серии PF производства компании Frankonia (Германия)

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработан большой ассортимент РПМ пониженной плотности, работоспособных в широком диапазоне частот. Материалы представляют собой структуру с одним или несколькими слоями из вспененной матрицы на основе неорганического волокна (асбест, базальт) либо закрытоячеистого пенополиуретана с распределенным в объеме углеродсодержащим наполнителем. Действительная часть диэлектрической проницаемости неорганической матрицы без введенного поглощающего наполнителя достигает значений 1,03 и зависит в том числе от плотности: для плит на основе вспененного асбеста средняя плотность составляет от 20 до 35 кг/м³, а на основе вспененного базальта – от 20 до 40 кг/м³. Это обстоятельство, а также подбор геометрических размеров и проводимости поглощающего наполнителя позволяют достигать минимального уровня коэффициента отражения от передней границы раздела сред «свободное пространство–материал», что, в свою очередь, ведет к увеличению уровня поглощения падающей электромагнитной волны в материале.

Радиопоглощающие материалы выпускают в виде калиброванных плит (листов) толщиной от 5 до 50 мм и размером до 600×1200 мм. Разработанные материалы имеют значения коэффициента отражения на рабочих частотах в диапазоне от 1 до 40 ГГц не более –25 дБ и могут использоваться для обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры. Поскольку к материалам для безэховых камер предъявляются более жесткие требования по уровню коэффициента отражения – не более –40 дБ, то для обеспечения заданного уровня коэффициента плиты из РПМ с различным содержанием поглощающего наполнителя собирают в многослойные блоки. Конструктивное исполнение РПМ для безэховых камер в виде плоскостойких геометрически однородных по площади конструкций позволяет управлять направлением отраженной волны (в результате – степенью безэховости) путем конфигурирования на стенах безэховой камеры. Плоские панели РПМ также имеют значительно меньший уровень диффузного рассеяния электромагнитной волны по сравнению с пирамидальными и другими объемными формами. Это обстоятельство делает их конкурентоспособными по сравнению с РПМ на основе объемных форм.

Заключения

Радиопоглощающие материалы пониженной плотности, разработанные в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, имеют характеристики на уровне зарубежных аналогов, а их разнообразие по составу, массогабаритным показателям, радиофизическим свойствам и назначению дает возможность подобрать оптимальный вариант материала при решении задач электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры или при расчете и проектировании безэховых камер. Вариативность предлагаемых РПМ пониженной плотности позволяет достаточно быстро разрабатывать новые материалы, отвечающие специальным требованиям по радиофизическим характеристикам.

Список источников

1. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Макрушин К.В., Рысин Л.С. Полимерные композиционные материалы для изготовления пылезащитного устройства перспективного вертолетного двигателя // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50). С. 58–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.
2. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов. М.: ВИАМ, 2015. С. 530–538.
3. Девин К.Л., Агафонова А.С., Соколов И.И. Перспективы применения радиопоглощающих материалов для обеспечения электромагнитной совместимости бортового радиоэлектронного оборудования // *Труды ВИАМ*. 2020. № 8 (90). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-94-100.

4. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2014. С. 171–450.
5. Бойправ О.В., Лобунов В.В., Лыньков Л.М., Аль-Машатт Е.А.А. Исследование взаимодействия электромагнитного излучения инфракрасного диапазона длин волн с радиопоглотителями на основе металлсодержащих элементов // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 89–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-89-94.
6. Беспалова Е.Е., Беляев А.А., Широков В.В. Радиопоглощающие материалы для СВЧ-излучения высокой мощности // *Труды ВИАМ*. 2015. № 3. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.03.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-7-7.
7. Ковнеристый Ю.К., Лазарева И.Ю., Раваев А.А. Материалы, поглощающие СВЧ-излучение. М.: Наука, 1982. 164 с.
8. Беляев А.А., Беспалова Е.Е., Романов А.М. Пожаробезопасные радиопоглощающие материалы для безэховых камер // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 1. С. 53–55.
9. Беляев А.А., Агафонова А.С., Антипова Е.А., Ботаногова Е.Д. Конструкционный радиопоглощающий материал трехслойной структуры с согласующим слоем // *Труды ВИАМ*. 2013. № 7. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.11.2021).
10. Беспалова Е.Е., Кондрашов Э.К. Особенности корректировки рецептуры пожаробезопасного материала для безэховых камер при изменении параметров радиопоглощающего наполнителя // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № 2. С. 48–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-48-52.
11. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 720 с.
12. Мицмахер М. Ю., Торгованов В.А. Безэховые камеры СВЧ. М.: Радио и связь, 1982. С. 89–95.
13. Богущ В.А., Борботько Т.В., Гусинский А.В. и др. Электромагнитные излучения. Методы и средства защиты. Минск: Бестпринт, 2003. 401 с.
14. Мийченко И.П. Технология полуфабрикатов полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии, 2012. 373 с.
15. Волков В.П., Зеленецкий А.Н., Сизова М.Д. и др. Получение радиозащитных полимерных материалов пониженной горючести // *Пластические массы*. 2008. № 6. С. 42–46.
16. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Тинякова Е.В., Щеглова Т.М. О возможности использования кварцевого волокна в качестве связующего при получении легковесного теплозащитного материала на основе волокон Al_2O_3 // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 4. С. 8–14.
17. Аристова Е.Ю., Денисова В.А., Дрожжин В.С. и др. Композиционные материалы с использованием полых микросфер // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50). С. 52–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57.
18. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / под ред. А.А. Берлина. 3-е испр. изд. СПб.: Профессия, 2011. С. 298–301.
19. Бибииков С.Б., Смольникова О.Н., Прокофьев М.В. Диэлектрические свойства и СВЧ-проводимость пористых радиопоглощающих материалов // *Радиотехника*. 2011. № 3. С. 62–76.
20. 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.
21. 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.
22. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // *Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология*. 2016. Т. 59. № 10. С. 61–71.
23. Лушина М.В., Паршин С.Г., Ржевский А.А. Современные экранирующие и радиопоглощающие материалы // *Системы управления и обработка информации*. 2011. № 22. С. 208–214, 223.
24. Радиопоглощающие материалы типа «Мох» // ООО НПП «Радиострим». URL: <http://www.radiostrim.ru/220-moh.htm> (дата обращения: 27.11.2020).

25. Радиопоглощающий материал // ООО НПК «ТЕСАРТ». URL: <http://https://tesart.ru/products/item/amp/> (дата обращения: 27.11.2020).
26. Emerson and Cuming Microwave products // ЭлекТрейд-М. URL: http://elmt.ru/editor/upload-files/Cuming_Microwave.pdf (дата обращения: 27.11.2020).
27. ПИМ Frankonia PF пенного типа // ООО «Вилком холдинг». URL: http://radio.vilcom.ru/products/radiopoglosshaushie_materialy/549 (дата обращения: 27.11.2020).

References

1. Zhelezina G.F., Solovyeva N.A., Makrushin K.V., Rysin L.S. Polymer composite materials for manufacturing engine air particle separation of advanced helicopter engine. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 58–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.
2. Kablov E.N. *Trends and guidelines for Russia's innovative development*: Collection scientific-inform. materials. Moscow: VIAM, 2015, pp. 530–538.
3. Devin K.L., Agafonova A.S., Sokolov I.I. Prospects for the use of radio-absorbing materials to ensure electromagnetic compatibility of avionics. *Trudy VIAM*, 2020, no. 8 (90), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 22, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-94-100.
4. Mikhailin Yu.A. *Special polymer composite materials*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2014, pp. 171–450.
5. Boiprav O.V., Lobunov V.V., Lynkov L.M., Al-Mashat E.A.A. Research of interaction of infrared wave-length range electromagnetic radiation with radio-absorbent materials based on metal-containing elements. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 89–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-89-94.
6. Bepalova E.E., Belyaev A.A., Shirokov V.V. Radar-absorbing materials for protection against high power microwave radiation. *Trudy VIAM*, 2015, no. 3, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 17, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-7-7.
7. Kovneristy Yu.K., Lazareva I.Yu., Ravaev A.A. *Materials that absorb microwave radiation*. Moscow: Nauka, 1982, 164 p.
8. Belyaev A.A., Bepalova E.E., Romanov A.M. Fireproof radio absorbing materials for anechoic cameras. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. 1, pp. 53–55.
9. Belyaev A.A., Agafonova A.S., Antipova E.A., Botanogova E.D. Constructional radio absorbing material of three-layered structure with approval layer. *Trudy VIAM*, 2013, no. 7, paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 22, 2021).
10. Bepalova E.E., Kondrashov E.K. Features of updating of a composition of a fireproof material for anechoic chambers when changed of parameters radio absorbing filler. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. 2, pp. 48–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-48-52.
11. Mikhailin Yu.A. *Fibrous polymeric composite materials in engineering*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2013. 720 p.
12. Mitsmakher M. Yu., Torgovanov V.A. *Anechoic microwave chambers*. Moscow: Radio i svyaz, 1982, pp. 89–95.
13. Bogush V.A., Borbotko T.V., Gusinsky A.V. etc. *Electromagnetic radiation*. Methods and means of protection. Minsk: Bestprint, 2003, 401 p.
14. Miychenko I.P. *Technology of semi-finished products of polymeric materials*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2012, 373 p.
15. Volkov V.P., Zelenetsky A.N., Sizova M.D. Obtaining radioprotective polymeric materials of low combustibility. *Plasticheskiye massy*, 2008, no. 6, pp. 42–46.
16. Grashchenkov D.V., Shchetanov B.V., Tinyakova E.V., Shcheglova T.M. About possibility of use of quartz fiber as lightweight heat-protective material binding at receiving on the basis of Al₂O₃ fibers. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2011, no. 4, pp. 8–14.
17. Aristova E.Yu., Denisova V.A., Drozhzhin V.S. et al. Composite materials using hollow microspheres. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 52–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57.
18. *Polymer composite materials: structure, properties, technology*: textbook. Ed. A.A. Berlin. 3rd ed. St. Petersburg: Professiya, 2011, pp. 298–301.
19. Bibikov S.B., Smolnikova O.N., Prokofiev M.V. Dielectric properties and microwave conductivity of porous radio-absorbing materials. *Radiotekhnika*, 2011, no. 3, pp. 62–76.

20. 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.
21. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *Reports XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, pp. 25–26.
22. Kablov E.N., Semenova L.V., Petrova G.N., Larionov S.A., Perfilova D.N. Polymer composite materials on a thermoplastic matrix. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy, ser.: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2016, vol. 59, no. 10, pp. 61–71.
23. Lushina M.V., Parshin S.G., Rzhevsky A.A. Modern shielding and radio-absorbing materials. *Sistemy upravleniya i obrabotka informatsii*, 2011, no. 22, pp. 208–214, 223.
24. *Radar-absorbing materials like "Moss"*. Available at: <http://www.radiostrim.ru/220-moh.htm> (accessed: November 27, 2020).
25. *Radio-absorbing material*. Available at: <http://tesart.ru/products/item/amp/> (accessed: November 27, 2020).
26. *Emerson and Cuming Microwave products*. Available at: http://eltn.ru/editor/upload-files/Cuming_Microwave.pdf (accessed: November 27, 2020).
27. *RPM Frankonia PF foam type*. Available at: http://radio.vilcom.ru/products/radiopogloshaushie_materialy/549 (accessed: November 27, 2020).

Информация об авторах

Беспалова Елена Евгеньевна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Беляев Алексей Алексеевич, ведущий инженер-конструктор, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Девин Константин Леонидович, заместитель начальника лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Elena E. Bepalova, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexey A. Belyaev, Leading Design Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Konstantin L. Devin, Deputy Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 22.12.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.01.2022.

The article was submitted 22.12.2021; approved and accepted for publication after reviewing 13.01.2022

Научная статья

УДК 66.017

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-84-95

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ АНОДНОГО И КАТОДНОГО ПОЛЯРИЗУЮЩИХ ИМПУЛЬСОВ НА СВОЙСТВА ПЭО-ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВЕ МЛ5

И.А. Козлов¹, С.В. Заварзин¹, М.А. Фомина¹, Е.В. Куршев¹, Н.С. Лавров²

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 имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия; e-mail: bauman@bmstu.ru

Аннотация. Рассмотрен вопрос влияния на структуру ПЭО-покрытия соотношения длительности воздействия анодного и катодного поляризующих напряжений при оксидировании детали из магниевого сплава в силикатно-фосфатном электролите. Выявлена линейная зависимость толщины покрытия от времени катодной поляризации. При использовании анодных импульсов малой длительности покрытие имеет многочисленные дефекты в виде пор, что негативно сказывается на его защитных свойствах.

Ключевые слова: магнийевый сплав, оксидирование, плазменное электролитическое оксидирование, коррозия, защитные покрытия, микродуговое оксидирование

Для цитирования: Козлов И.А., Заварзин С.В., Фомина М.А., Куршев Е.В., Лавров Н.С. Влияние соотношения длительности анодного и катодного поляризующих импульсов на свойства ПЭО-покрытия на сплаве МЛ5 // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-84-95.

Scientific article

INFLUENCE OF THE RATIO OF THE ANODIC AND CATHODIC IMPULSE ACTIVE TIMES ON THE PROPERTIES OF THE PLASMA ELECTROLYTIC COATING ON THE ML5 ALLOY

I.A. Kozlov¹, S.V. Zavarzin¹, M.A. Fomina¹, E.V. Kurshev¹, N.S. Lavrov²

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», Moscow, Russia; e-mail: bauman@bmstu.ru

Abstract. Considers the question of the influence on the structure of the PEO coating of the time ratio of exposure to the polarizing voltage in the anodic and cathodic half-periods during the oxidation process in a silicate-phosphate electrolyte. A linear dependence of the time of cathodic polarization and the thickness of the coating formed on a cast magnesium alloy in a silicate-phosphate electrolyte has been revealed. When using anodic pulses of short duration, the coating has numerous defects in the form of pores, which negatively affects the protective properties.

Keywords: magnesium alloy, oxidation, plasma electrolytic oxidation, corrosion, protective coatings, microarc oxidation

For citation: Kozlov I.A., Zavarzin S.V., Fomina M.A., Kurshev E.V., Lavrov N.S. Influence of the ratio of the anodic and cathodic impulse active times on the properties of the plasma electrolytic coating on the ML5 alloy. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-84-95.

Введение

В настоящее время применение деталей из магниевых сплавов в конструкциях авиационной и ракетной техники без дополнительной обработки поверхности сведено к минимуму или полностью исключено [1–3]. Обработка поверхности химическими, электрохимическими, плазменными и другими методами позволяет обеспечить требуемый уровень эксплуатационных свойств деталей и конструкции в целом.

Для деталей из магниевых сплавов обработка поверхности является одним из наиболее важных технологических процессов [4, 5]. Это связано с относительно невысокой стойкостью материала во влажной среде, при наличии ионов хлора и серы [6, 7]. Практика использования деталей из магниевых сплавов показала, что химическая или электрохимическая обработка поверхности существенно повышает стойкость материала к коррозии [8–10].

В мировой практике для защиты деталей из магниевых сплавов хорошо себя зарекомендовал процесс плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Обработка поверхности методом ПЭО происходит при напряжении ~100 В для воспламенения плазмы на поверхности металла и образования оксидных соединений, имеющих высокую прочность сцепления с металлической подложкой. Плазма с высокой температурой (в диапазоне 6000–30000 К) [11] способствует сложным термохимическим и металлургическим реакциям на границе раздела металл/электролит, в результате чего образуется слой смешанных кристаллических и аморфных оксидов [12–14], состоящий из металлических соединений основы и электролита [15–17]. Покрытия, обработанные методом ПЭО (ПЭО-покрытия), обладают повышенной твердостью по сравнению с анодными покрытиями или покрытиями, обработанными методом химического оксидирования [18, 19]. Метод ПЭО применяют для многих металлических материалов, но особенно широко используют для титановых, алюминиевых и магниевых сплавов [18, 19].

Существенно вырос интерес исследователей к применению и созданию имплантатов из магниевых сплавов с ПЭО-покрытием за счет хорошей биосовместимости [20–22], а уникальные химические и физические свойства сплавов позволяют применять их в живом организме как биоразлагаемый материал [23, 24].

Следует отметить, что альтернативные варианты обработки (гальванические покрытия), используемые для многих конструкционных материалов [25–27], не подходят для магния и его сплавов. Осаждаемые металлы и сплавы имеют более положительный потенциал в водных растворах хлоридов и вместо защитного действия существенно ускоряют окисление металла [28, 29].

Проведенные исследования магниевых сплавов с ПЭО-покрытиями и отработка технологических приемов оксидирования позволили добиться существенного улучшения антикоррозионной защиты сплавов и выявить ряд закономерностей формирования у них ПЭО-покрытий. Так, коррозионные свойства ПЭО-покрытия определяются его толщиной, составом и микроструктурой. Толщину регулируют плотностью тока или напряжением. Повышение плотности приложенного тока или напряжения увеличивает скорость окисления металла и, следовательно, толщину покрытия [30]. Между тем состав и концентрация ингредиентов в электролите определяли состав покрытия [31]. Наиболее стабильным и практичным составом электролита для магниевых сплавов является силикатно-фосфатный [32, 33]. Кроме того, применение силикатов и фосфатов обеспечивает лучшие условия труда и наименьшую экологическую опасность.

В авиационной и ракетной технике номенклатура магниевых сплавов преимущественно состоит из литейных сплавов, используемых для изготовления крупногабаритных деталей и корпусов. Поскольку применение ПЭО в производстве связано с высокими

удельными затратами электрической энергии, это накладывает свои ограничения и требует повышения эффективности процесса нанесения. В настоящее время энергетическая эффективность процесса ПЭО низкая и в лучшем случае достигает 30 %.

Исследователями установлено, что существует линейная зависимость между толщиной покрытия и приложенным напряжением/плотностью тока. Однако существует предел, выше которого увеличение плотности тока не приводит к дальнейшему увеличению толщины покрытия. В процессе ПЭО происходит выделение кислорода в результате диссоциации воды на поверхности образца при наложении тока. Установлено, что скорость выделения кислорода медленно увеличивается с повышением приложенного напряжения до 300 В и снижает эффективность формирования покрытия. Поэтому предельное напряжение должно быть оптимизировано в зависимости от продолжительности обработки детали, ее размеров, величины тока и др.

В данной статье рассмотрена возможность повышения эффективности процесса формирования ПЭО-покрытия на магниевых сплавах за счет управления соотношением длительности анодного и катодного поляризующих импульсов.

Материалы и методы

Комплекс исследований проводили на образцах из жаропрочного литейного магниевых сплава МЛ15, элементный состав которого соответствует ГОСТ 2856–79. При каждом исследуемом режиме параллельно испытывали от 3 до 5 образцов.

Плазменное электролитическое оксидирование образцов из сплава МЛ15 проводили в растворе, основными компонентами которого являлись технический силикат натрия (Na_2SiO_3) и ортофосфат натрия (Na_3PO_4) [33].

Для реализации процесса ПЭО использовали источник тока, позволяющий варьировать длительность анодного и катодного поляризующих импульсов. Режим оксидирования сплава подбирали исходя из выводов работы [34]. Оксидирование проводили с применением стальной ванны, оборудованной водяной системой охлаждения, в качестве противоиэлектрода. Форма используемого поляризующего сигнала и токовые режимы представлены на рис. 1 и в табл. 1 (X_1 и X_2 – длительность импульсов, мкс).

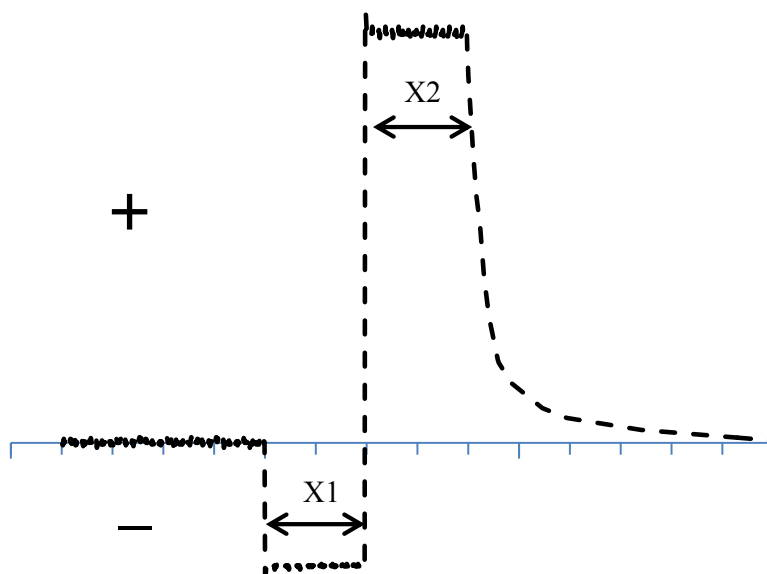


Рис. 1. Форма поляризующего сигнала напряжения, используемого для ПЭО

Таблица 1

Технологические параметры нанесения ПЭО-покрытия

Режим	Длительность импульсов, мкс	
	X1	X2
1	50	250
2	150	250
3	250	250
4	250	150
5	250	50

Амплитуду импульсов (рис. 1) варьировали в зависимости от количества образцов и расстояния до противоэлектрода.

Продолжительность технологического процесса, плотность тока (анодного и катодного), частота следования поляризующих импульсов, температура электролита и другие технологические параметры являлись неизменными для всех рассматриваемых вариантов.

Толщину формируемого ПЭО-покрытия измеряли с помощью переносного электронного толщинометра MiniTest 2100. На каждой стороне образца производили по 5 замеров, после чего выполняли расчет среднего значения.

Исследование структуры покрытия выполняли на поперечных шлифах образцов с покрытием методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Phenom ProX.

Исследование топографии поверхности проводили с применением 3D-профилометра Plu NEOX методом конфокальной лазерной микроскопии.

Электрохимические исследования осуществляли методом импедансной спектроскопии при комнатной температуре в 3 %-ном растворе NaCl. Площадь контакта образцов с электролитом, электрохимическая ячейка, оборудование и другие параметры данных исследований аналогичны ранее описанным в работах [33, 34].

Результаты и обсуждение

Анализ толщины полученного в ходе экспериментов оксидного покрытия на образцах из литейного сплава МЛ5 позволил установить, что наименьшую толщину (~(3,9–4) мкм) получают при использовании режима 1 при минимальном значении длительности катодной поляризации. Увеличение времени поляризации в 3 раза – до 150 мкс (режим 2) приводит к увеличению толщины покрытия до 17,7–18,1 мкм, а при использовании режимов 3, 4 и 5, где длительность поляризации в катодный период составляет 250 мкс, толщина покрытий варьируется в диапазоне от 32,7 до 37,6 мкм.

Исследование рельефа поверхности образцов из сплава МЛ5 показало отсутствие существенных различий по шероховатости поверхности при использовании режимов нанесения ПЭО-покрытия 3, 4 и 5. Значение шероховатости варьируется от 2,3 до 3,2 мкм. Уменьшение длительности катодной поляризации при использовании режима 2 снижает шероховатость поверхности образцов с покрытием до 1,2 мкм, а при использовании режима 1 ее минимальное значение составляет 0,7 мкм. Следует отметить, что исходное значение шероховатости образцов, используемых для исследований, составляло не более 0,5 мкм.

Исследование поверхности образцов с применением СЭМ позволило установить, что с повышением длительности катодного поляризующего импульса (режимы 1,

2 и 3) от 50 до 250 мкс увеличиваются диаметры пор-кратеров, которые остаются после горения микроплазменных разрядов при реализации ПЭО (рис. 2). Сделано предположение, что именно изменение геометрических размеров пор влияет на изменение шероховатости поверхности. Дальнейшее изменение морфологии поверхности при использовании режимов 4 и 5 не столь существенно. При уменьшении времени анодной поляризации происходит увеличение пор-кратеров в диаметре по сравнению с морфологией покрытия, нанесенного по режиму 3.

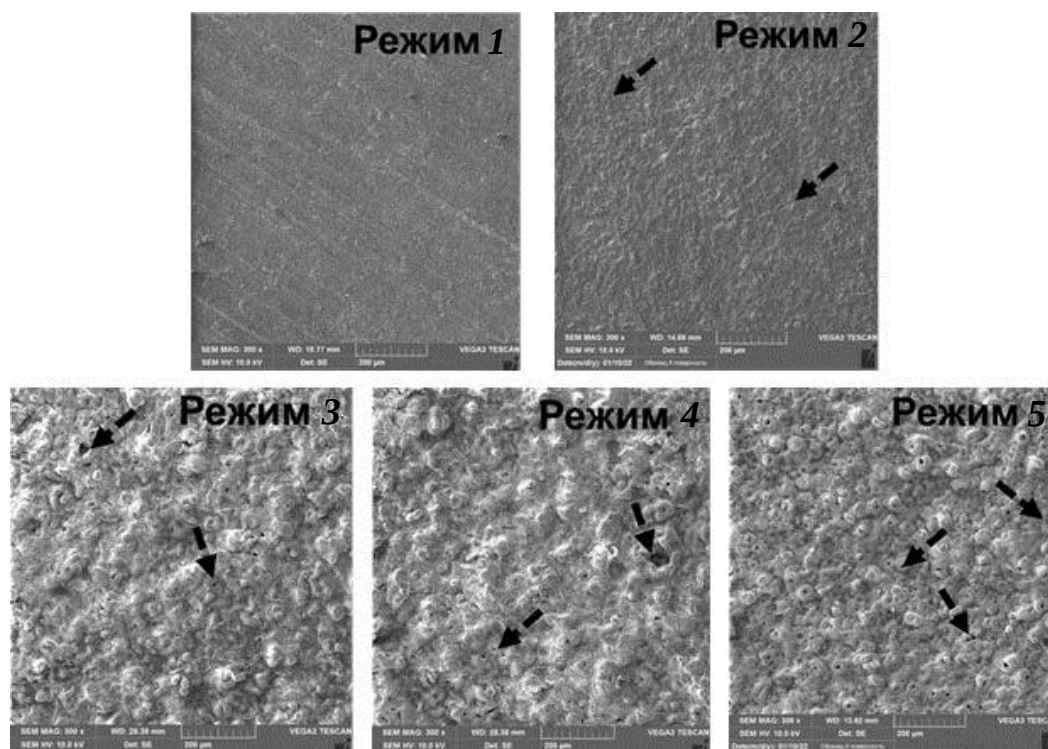


Рис. 2. Морфология поверхности образцов из сплава МЛ5 с ПЭО-покрытием (режимы нанесения покрытия указаны в табл. 1)

Фотографии структуры ПЭО-покрытия, полученного по рассматриваемым режимам, приведены на рис. 3. Исследование покрытий подтвердило полученные данные о толщине ПЭО-покрытия.

Оксидный слой, сформированный при использовании режима 1, имеет внутренние поры, не выходящие на поверхность, и протяженные по всей толщине от поверхности до металла каналы (рис. 3). При увеличении длительности катодной поляризации до 150 мкс структура покрытия изменяется. Помимо внутренних пор и протяженных по всей толщине покрытия каналов появляются дефекты в приповерхностном слое. Они располагаются у поверхности и являются следствием более интенсивного горения микроплазменных разрядов при ПЭО. Аналогичное изменение структуры наблюдают при использовании режима оксидирования 3, где длительность катодного поляризующего сигнала достигает 250 мкс. Диаметр пор возрастает, и в большинстве случаев они совмещены с протяженными по всей длине каналами миграции ионов металла. Уменьшение длительности анодной поляризации до 150 (режим 4) и 50 мкс (режим 5) приводит к увеличению геометрических размеров внутренних пор и уменьшению толщины внутреннего слоя покрытия. Одновременно с этим происходит раскрытие внутренних пор, что хорошо видно на рис. 2 и 3 (режим 5).

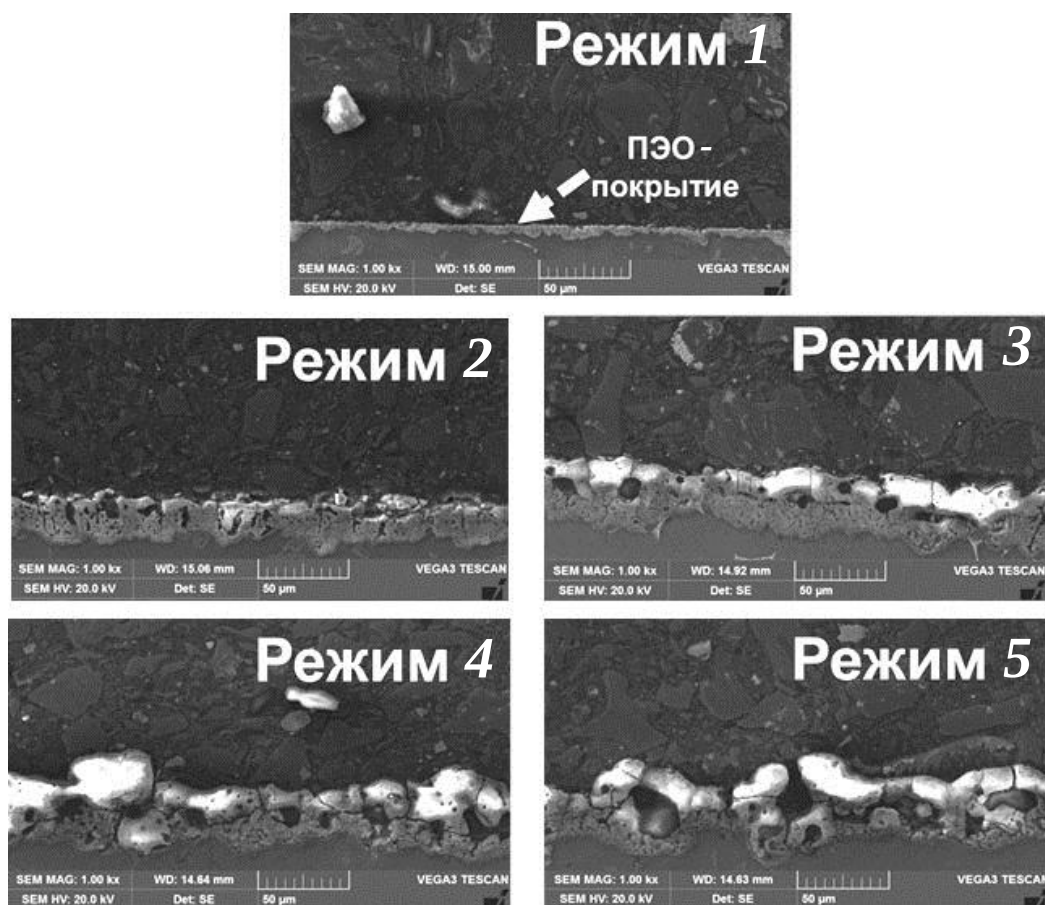


Рис. 3. Структура ПЭО-покрытия, полученного по различным режимам (режимы нанесения покрытия указаны в табл. 1), на поверхности образцов из сплава МЛ5

Проведенные электрохимические исследования позволили оценить защитную способность ПЭО-покрытия на образцах из сплава МЛ5. На рис. 4 представлен график изменения модуля импеданса ($|Z|$) в зависимости от частоты. Наибольшее его значение наблюдается в области низких частот.

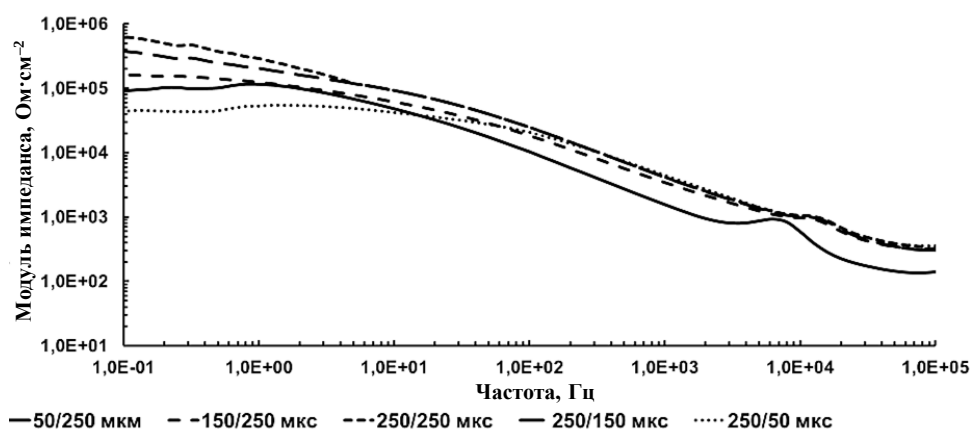


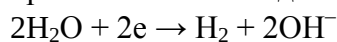
Рис. 4. Диаграмма Бode исследуемых покрытий на сплаве МЛ5

По результатам измерений модуля импеданса при значении частоты 0,1 Гц установлено, что, несмотря на высокую толщину покрытия, полученного по режиму 5, его

защитные свойства меньше, чем у покрытия, полученного по режиму 1 и имеющего самое низкое значение толщины. Значение $|Z|$ для покрытия составляет $0,43 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$, а при использовании режима 1: $0,90 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$. Использование режима 3 обеспечивает получение максимальных защитных свойств для рассматриваемых условий формирования покрытий ($|Z| = 6,30 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$). Дальнейшее уменьшение длительности катодной поляризации приводит к снижению данного показателя. Результаты электрохимических измерений подтвердили, что наиболее плотная структура, лишенная многочисленных дефектов, позволяет наиболее эффективно изолировать магниевый сплав от атмосферного воздействия.

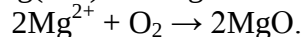
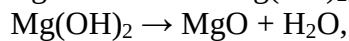
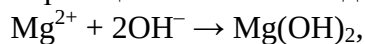
На основании полученных данных можно предположить, что при изменении токовых параметров происходит изменение механизма образования и горения микроплазменных разрядов. Так, при использовании режимов 1 и 2 процесс горения разрядов протекает на поверхности покрытия, что приводит к образованию малых объемных дефектов структуры. Крупные поры являются раскрытыми и находятся у поверхности. Увеличение длительности катодной поляризации приводит к накоплению большего количества газопаровой смеси и повышению интенсивности горения разрядов. Структура покрытий становится насыщенной крупными порами, а на их поверхности появляются поры в виде кратеров.

По результатам анализа морфологии и структуры образцов защитного покрытия, сформированного при использовании режимов 4 и 5, можно предположить, что существенное уменьшение длительности анодной поляризации приводит к значительному снижению интенсивности электрохимических реакций и, как следствие, появлению незакрытых пор-кратеров. Образование оксидного слоя происходит за счет горения плазменного разряда, а последующее разложение в катодный полупериод воды

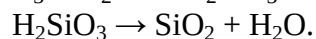
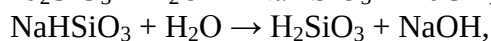
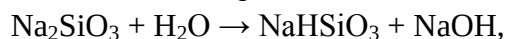


приводит к локальному изменению pH в щелочную сторону и разрушению покрытия вследствие травления. Последующее микроплазменное горение не компенсирует разрушения оксидной структуры. Результатом этих процессов становится образование толстых покрытий с большими внутренними дефектами, при этом толщина оксидного слоя существенно снижается.

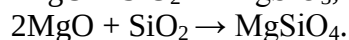
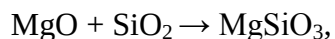
Использование режима 3 с наиболее высокой длительностью анодной поляризации позволяет существенно снизить внутреннюю пористость покрытия, а также запечатать поры на поверхности образца. Основным материалом для формирования ПЭО-покрытия при анодной поляризации являются соединения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и MgO :



Присутствие в электролите соединений силиката также обеспечивает рост покрытия, особенно поверхностного слоя. Вследствие гидролиза силиката натрия на поверхности покрытия осаждается оксид кремния:



Горение микроплазменных разрядов приводит к взаимодействию ионов магния с оксидом кремния и образованию труднорастворимых соединений:



Протекание процессов образования силикатов магния при малых концентрациях газопаровой смеси, образующейся в катодный полупериод, затруднительно. На практике формирование покрытия происходит только за счет электрохимических реакций (режим 1), сопровождающихся плазменными разрядами малой интенсивности.

Заключения

На основании полученных данных установлено, что на структуру и защитные свойства материала существенно влияет длительность поляризующих импульсов. Варьирование времени катодной поляризации в пределах от 50 до 250 мкс способствует изменению интенсивности горения микроплазменных разрядов в процессе ПЭО магниевых сплавов. Снижение длительности анодной поляризации уменьшает толщину внутреннего слоя защитного покрытия и увеличивает геометрические размеры дефектов.

Выявлена линейная зависимость времени поляризации от толщины покрытия для исследуемого металла и используемого в работе электролита. Увеличение длительности катодной поляризации от 50 до 250 мкс приводит к увеличению толщины ПЭО-покрытия от 3,9–4 мкм до 37,6 мкм.

При уменьшении времени анодной поляризации с 250 до 50 мкс толщина покрытия, так же как и шероховатость, остается практически неизменной. Однако зафиксировано изменение морфологии поверхности – увеличение диаметра пор. Сделано предположение, что раскрытие закрытых кратеров связано с уменьшением энергии, затрачиваемой на электрохимические реакции в период анодной поляризации, а процесс формирования ПЭО-покрытия протекает преимущественно за счет плазмохимических реакций.

Проведенная оценка защитных свойств электрохимическим методом позволила установить, что максимальная из рассматриваемых длительность катодной поляризации позволяет добиться значительного увеличения защитных свойств ПЭО-покрытия, но при уменьшении времени анодной поляризации до 50 мкс покрытие теряет защитные свойства – модуль импеданса в области низких частот минимален из всех рассматриваемых вариантов.

С целью совершенствования структуры ПЭО-покрытия для достижения максимального уровня защитных свойств необходимо экспериментально подбирать не только соотношение плотностей амплитудных значений тока, но и их продолжительности. Однако длительность поляризующих сигналов не должна превышать времени горения единичного микрозаряда. Образование вторичных и последующих разрядов также может привести к образованию пор и несплошностей ПЭО-покрытия.

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. 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.
3. Онищенко Г.Г., Каблов Е.Н., Иванов В.В. Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения // Инновации. 2020. № 6 (260). С. 3–16.
4. Мостяев И.В., Акинина М.В. Особенности и тенденции развития в области термической обработки магниевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 7 (67). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-41-48.

5. Мухина И.Ю., Уридия З.П., Трофимов Н.В. Коррозионностойкие литейные магниевые сплавы // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2 (47). С. 15–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-15-23.
6. Liu L.J., Schlesinger M. Corrosion of magnesium and its alloys // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51. No. 8. P. 1733–1737. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.04.025.
7. Song G., Atrons A., John D.S. et al. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions // *Corrosion Science*. 1997. Vol. 39. No. 10–11. P. 1981–2004. DOI: 10.1016/S0010-938X(97)00090-5.
8. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8. No. 7. P. 2442–2455. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.04.012.
9. Козлов И.А., Виноградов С.С., Уридия З.П., Дуюнова В.А., Манченко В.А. Эффект предварительного травления сплава МЛ5 перед плазменным электролитическим оксидированием // *Труды ВИАМ*. 2018. № 9 (69). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-32-42.
10. Blawert C., Dietzel W., Ghali E., Song G. Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments // *Advanced Engineering Materials*. 2006. Vol. 8. No. 6. P. 511–533. DOI: 10.1002/adem.200500257.
11. Wang L.I., Chen L.I., Yan Z., Fu W. Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205. No. 6. P. 1651–1658. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.10.022.
12. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A. et al. Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface and Coatings Technology*. Vol. 122. No. 2–3. P. 73–93. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00441-7.
13. Kuhn A. Plasma anodizing of magnesium alloys // *Metal Finishing*. 2003. Vol. 101. No. 9. P. 44–50. DOI: 10.1016/S0026-0576(03)90261-3.
14. Козлов И.А., Виноградов С.С., Тарасова К.Г., Кулюшина Н.В., Манченко В.А. ПЭО магниевых сплавов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 23–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36.
15. Barati Darband G.H., Aliofkhaezrai M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2017. Vol. 5. No. 1. P. 74–132. DOI: 10.1016/j.jma.2017.02.004.
16. Lu X., Mohedano M., Blawert C. et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 1165–1182. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.055.
17. Oh Y.-J., Mun J.-I., Kim J.-H. Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al₂O₃ coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis // *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 204. No. 1–2. P. 141–148. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.07.002.
18. Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanichuk I.V. et al. Oxide coatings with ferromagnetic characteristics on Al, Ti, Zr and Nb // *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 381. Art. 125180. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.125180.
19. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Машталаяр Д.В. и др. Электрохимические и гидрофобные свойства композиционных ПЭО-покрытий, формируемых с использованием теломерного раствора ТФЭ // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2015. № 4. С. 20–27.
20. Song G.-L., Xu Z. The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. No. 13. P. 4148–4161. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.02.068.
21. Virtanen S. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility // *Materials Science & Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2011. Vol. 176. P. 1600–1608. DOI: 10.1016/j.mseb.2011.05.028.
22. Kannan M.B. Electrochemical deposition of calcium phosphates on magnesium and its alloys for improved biodegradation performance: A review // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 301. P. 36–41. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.044.

23. DeGarmo E.P., Black J.T., Kohser R.A. Materials and processes in engineering. 10th ed. Wiley, 2007. URL: <https://www.worldcat.org/title/degarmos-materials-and-processes-in-engineering/oclc/76935847> (дата обращения: 30.12.2021).
24. Kockar H., Meydan T. The rotation and clamping effect on the magnetic properties of iron films deposited onto a rotating substrate // *Physica B: Condensed Matter*. 2002. Vol. 321. No. 1–4. P. 124–128. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00836-0.
25. Karpuz A., Kockar H., Alper M. The effect of different chemical compositions caused by the variation of deposition potential on properties of Ni–Co films // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. No. 8. P. 3632–3635. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.11.092.
26. Kockar H., Bayirli M., Alper M. A new example of the diffusion-limited aggregation: Ni–Cu film patterns // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256. No. 9. P. 2995–2999. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.11.063.
27. DeLong H.K. Electroplating on Magnesium // *Transactions of The Institute of Metal Finishing*. 1952. Vol. 29. No. 1. P. 201–226. DOI: 10.1080/00202967.1952.11869600.
28. Chen X.B., Yang H.Y., Abbott T.B. et al. Magnesium: Engineering the Surface // *JOM*. 2012. Vol. 64. No. 6. P. 650–656. DOI: 10.1007/s11837-012-0331-3.
29. Wu X., Su P., Jiang Z., Meng S. Influences of current density on tribological characteristics of ceramic coatings on ZK60 Mg alloy by plasma electrolytic oxidation // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010. Vol. 2. No. 3. P. 808–812. DOI: 10.1021/am900802x.
30. Ono S., Moronuki S., Mori Y. et al. Effect of Electrolyte Concentration on the Structure and Corrosion Resistance of Anodic Films Formed on Magnesium through Plasma Electrolytic Oxidation // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 240. P. 415–423. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.110.
31. Shi Z., Song G., Atrens A. Influence of anodising current on the corrosion resistance of anodised AZ91D magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2006. Vol. 48. No. 8. P. 1939–1959. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.08.004.
32. Asoh H., Matsuoka S., Sayama H., Ono S. Anodizing under sparking of AZ31B magnesium alloy in Na₃PO₄ solution // *Journal of the Japan Institute of Light Metals*. 2010. Vol. 60. P. 608–614.
33. Козлов И.А., Виноградов С.С., Наприенко С.А. Структура и свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 в электролите, содержащем силикаты и фосфаты // *Коррозия: материалы, защита*. 2017. № 8. С. 35–41.
34. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е., Пастухов А.С. Влияние соотношения амплитуд поляризующего тока на защитные свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 // *Коррозия: материалы, защита*. 2016. № 11. С. 40–48.

References

1. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Report XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
2. 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.
3. 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, no. 6 (260). pp. 3–16.
4. Mostyaev I.V., Akinina M.V. Features and development trends in the field of heat treatment of magnesium alloys (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 7 (67), paper no. 5. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 9, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-41-48.
5. Mukhina I.Yu., Uridiya Z.P., Trofimov N.V. Corrosion-resistant casting magnesium alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 15–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-15-23.

6. Liu L.J., Schlesinger M. Corrosion of magnesium and its alloys. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 8, pp. 1733–1737. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.04.025.
7. Song G., Atrens A., John D.S. et al. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions. *Corrosion Science*, 1997, vol. 39, no. 10–11, pp. 1981–2004. DOI: 10.1016/S0010-938X(97)00090-5.
8. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review. *Acta Biomaterialia*, 2012, vol. 8, no. 7, pp. 2442–2455. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.04.012.
9. Kozlov I.A., Vinogradov S.S., Uridiya Z.P., Duyunova V.A., Manchenko V.A. Effekt predvaritelnogo travleniya splava ML5 pered plazmennym elektroliticheskim oksidirovaniyem [Effect of preliminary etching of alloy ML5 before plasma electrolytic oxidation]. *Trudy VIAM*, 2018, no. 9 (69), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 9, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-32-42.
10. Blawert C., Dietzel W., Ghali E., Song G. Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments. *Advanced Engineering Materials*, 2006, vol. 8, no. 6, pp. 511–533. DOI: 10.1002/adem.200500257.
11. Wang L.I., Chen L.I., Yan Z., Fu W. Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, no. 6, pp. 1651–1658. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.10.022.
12. Erokhin A.L., Nie X., Leyland A. et al. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, vol. 122, no. 2–3, pp. 73–93. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00441-7.
13. Kuhn A. Plasma anodizing of magnesium alloys. *Metal Finishing*, 2003, vol. 101, no. 9, pp. 44–50. DOI: 10.1016/S0026-0576(03)90261-3.
14. 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.
15. Barati Darband G.H., Aliofkhazraei M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 74–132. DOI: 10.1016/j.jma.2017.02.004.
16. Lu X., Mohedano M., Blawert C. et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review. *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 307, pp. 1165–1182. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.055.
17. Oh Y.-J., Mun J.-I., Kim J.-H. Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al₂O₃ coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 204, no. 1–2, pp. 141–148. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.07.002.
18. Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V. et al. Oxide coatings with ferromagnetic characteristics on Al, Ti, Zr and Nb. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 381, art. 125180. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.125180.
19. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V. et al. Electrochemical and hydrophobic properties of composite PEO coatings formed using TFE telomeric solution. *Vestnik Dalnevoostokhnogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk*, 2015, no. 4, pp. 20–27.
20. Song G.-L., Xu Z. The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, no. 13, pp. 4148–4161. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.02.068.
21. Virtanen S. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility. *Materials Science & Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2011, vol. 176, pp. 1600–1608. DOI: 10.1016/j.mseb.2011.05.028.
22. Kannan M.B. Electrochemical deposition of calcium phosphates on magnesium and its alloys for improved biodegradation performance: A review. *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 301, pp. 36–41. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.044.
23. DeGarmo E.P., Black J.T., Kohser R.A. *Materials and processes in engineering*. Available at: <https://www.worldcat.org/title/degarmos-materials-andprocesses-in-engineering/oclc/76935847> (accessed: December 30, 2021).

24. Kockar H., Meydan T. The rotation and clamping effect on the magnetic properties of iron films deposited onto a rotating substrate. *Physica B: Condensed Matters*, 2002, vol. 321, no. 1–4, pp. 124–128. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00836-0.
25. Karpuz A., Kockar H., Alper M. The effect of different chemical compositions caused by the variation of deposition potential on properties of Ni–Co films. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, no. 8, pp. 3632–3635. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.11.092.
26. Kockar H., Bayirli M., Alper M. A new example of the diffusion-limited aggregation: Ni–Cu film patterns. *Applied Surface Science*, 2010, vol. 256, no. 9, pp. 2995–2999. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.11.063.
27. DeLong H.K. Electroplating on Magnesium. *Transactions of The Institute of Metal Finishing*, 1952, vol. 29, no. 1, pp. 201–226. DOI: 10.1080/00202967.1952.11869600.
28. Chen X.B., Yang H.Y., Abbott T.B. et al. Magnesium: Engineering the Surface. *JOM*, 2012, vol. 64, no. 6, pp. 650–656. DOI: 10.1007/s11837-012-0331-3.
29. Wu X., Su P., Jiang Z., Meng S. Influences of current density on tribological characteristics of ceramic coatings on ZK60 Mg alloy by plasma electrolytic oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, vol. 2, no. 3, pp. 808–812. DOI: 10.1021/am900802x.
30. Ono S., Moronuki S., Mori Y. et al. Effect of Electrolyte Concentration on the Structure and Corrosion Resistance of Anodic Films Formed on Magnesium through Plasma Electrolytic Oxidation. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 240, pp. 415–423. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.110.
31. Shi Z., Song G., Atrens A. Influence of anodising current on the corrosion resistance of anodised AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*, 2006, vol. 48, no. 8, pp. 1939–1959. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.08.004.
32. Asoh H., Matsuoka S., Sayama H., Ono S. Anodizing under sparking of AZ31B magnesium alloy in Na₃PO₄ solution. *Journal of the Japan Institute of Light Metals*, 2010, vol. 60, pp. 608–614.
33. Kozlov I.A., Vinogradov S.S., Naprienko S.A. Structure and properties of a PEO coating formed on an ML5 alloy in an electrolyte containing silicates and phosphates. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2017, no. 8, pp. 35–41.
34. Kozlov I.A., Vinogradov S.S., Kulyushina N.V., Kutyrev A.E., Pastukhov A.S. Influence of the polarizing current amplitude ratio on the protective properties of the PEO coating formed on the ML5 alloy. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2016, no. 11, pp. 40–48.

Информация об авторах

Козлов Илья Андреевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Заварзин Семен Витальевич, ведущий инженер, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Фомина Марина Александровна, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Лавров Никита Сергеевич, студент, МГТУ им. Н.Э. Баумана, bauman@bmstu.ru

Information about the authors

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

Semyon V. Zavarzin, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Marina A. Fomina, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Nikita S. Lavrov, Student, «Bauman Moscow State Technical University», bauman@bmstu.ru

Статья поступила в редакцию 17.01.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 25.01.2022.

The article was submitted 17.01.2022; approved and accepted for publication after reviewing 25.01.2022.

Научная статья

УДК 543.6

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-96-107

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЗМ В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Ф.Н. Карачевцев¹, Р.М. Дворецков¹, Е.В. Николаев¹

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

Аннотация. Предложена методика определения скандия, иттрия, церия, лантана, неодима и празеодима методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в алюминиевых сплавах. Выбраны свободные от существенных спектральных наложений аналитические линии редкоземельных металлов (РЗМ). Проведено исследование способов пробоподготовки, а именно – растворение в смеси соляной и азотной кислот. Показатель точности разработанной методики не более 4 % (отн.) для содержаний РЗМ от 0,05 до 6 % (по массе), что полностью обеспечивает проведение аналитического контроля содержания РЗМ в продукции из алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: методика измерений, алюминиевые сплавы, атомно-эмиссионная спектроскопия, индуктивно связанная плазма, скандий, иттрий, церий, лантан, неодим, празеодим

Для цитирования: Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Николаев Е.В. Определение РЗМ в алюминиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-96-107.

Scientific article

DETERMINATION OF RARE EARTH METALS IN ALUMINUM ALLOYS BY ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

F.N. Karachevtsev¹, R.M. Dvoretsov¹, E.V. Nikolaev¹

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

Abstract. A method is proposed for the determination of scandium, yttrium, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in aluminum alloys. Analytical REM lines free from significant spectral overlaps are selected. The selection of the sample preparation method was carried out, namely, dissolution in a mixture of hydrochloric and nitric acids. The accuracy indicator of the developed technique is not more than 4% rel. for the content of rare-earth metals from 0.05 to 6 wt. %, which fully ensures the control of the content of rare-earth metals in products made of aluminum alloys.

Keywords: measurement technique, aluminum alloys, atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma, scandium, yttrium, cerium, lanthanum, neodymium, praseodymium

For citation: Karachevtsev F.N., Dvoretsov R.M., Nikolaev E.V. Determination of rare earth metals in aluminum alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-96-107.

Введение

Развитие авиационной техники требует разработки материалов с более высоким уровнем свойств [1–3]. Одними из наиболее распространенных конструкционных материалов в авиастроении являются алюминиевые сплавы благодаря сочетанию высокой удельной прочности, превосходящей прочность стали и бетона, и низкой плотности (1/3 от плотности стали) [4]. Один из путей повышения характеристик алюминиевых сплавов – это введение в их состав редкоземельных металлов (РЗМ). Растворимость РЗМ в алюминиевых сплавах небольшая, поэтому суммарно в сплавы редко добавляют >0,5 % (по массе) таких элементов [5].

Модифицирование алюминиевых сплавов РЗМ позволяет снизить склонность к горячеломкости и ползучести, повысить прочностные характеристики путем изменения микроструктуры. Наиболее распространенной легирующей добавкой для алюминиевых сплавов является скандий, который образует с алюминием фазу Al_3Sc размером 10–30 нм, при этом упрочнение может достигать 30–50 % [6]. В работе [7] показано влияние скандия на увеличение прочностных характеристик на 30–40 МПа среднепрочного сплава системы $Al-Zn-Mg-(Cu)$ в зависимости от режима искусственного старения. Содержащиеся в алюминиевых сплавах скандий и цирконий снижают склонность к горячеломкости и ползучести, при этом уменьшается размер зерна и увеличивается количество границ, тормозящих движение дислокаций, что приводит к упрочнению сплава [8].

Для повышения весовой эффективности изделий авиационной техники из высокопрочных алюминий-литиевых сплавов перспективным направлением является замена клепаных соединений на сварные [9]. Однако изготовление сварных конструкций из данных материалов – это сложный процесс из-за склонности материалов к образованию горячих трещин, пористости и разупрочнению под воздействием термического цикла сварки плавлением. В работе [10] представлено решение данной проблемы путем выбора оптимального химического состава присадочного материала для сварки высокопрочных алюминий-литиевых сплавов марок В-1461 и В-1469, а также показано, что РЗМ способствуют формированию мелкозернистой структуры.

Кроме скандия, проводилось исследование влияния других модифицирующих добавок [11] на свойства литейного алюминиевого сплава – вводили (здесь и далее – % (по массе)): 0,3 % и 1,0 % Y; 0,2 % Nd; сумму иттрия (0,3 %) и молибдена (0,2 %), а также иттрия (0,3 %) и ниобия (0,2 %). Добавка 0,3 % Y повышает предел прочности при испытаниях при температурах 20 и 300 °С. Добавка 0,2 % Nd не оказывает влияния на прочность при комнатной температуре, но значительно стабилизирует значение прочности при повышении температуры.

В работах [12, 13] показано влияние церия, лантана, неодима и иттрия (до 5 % РЗМ) на структуру и свойства алюминия при комнатной и повышенной температурах, исследовано их взаимодействие с алюминием. Наблюдается двукратный рост значений твердости чистого алюминия при введении 2 % РЗМ, а при 5 % в некоторых сплавах (например, для церия и иттрия) – повышается в ~3 раза. Определено влияние РЗМ на прочность при растяжении алюминиевых сплавов с церием, лантаном, неодимом и иттрием при комнатной и повышенной температурах (200 и 300 °С). При введении РЗМ в алюминий в количестве от 0,05 до 5 % церия, лантана, неодима или иттрия наблюдается рост прочности более чем в 2 раза (с 50 до 106 МПа) при незначительном понижении пластичности. При повышенных температурах рост прочности сплавов, содержащих 3 и 5 % легирующей добавки, составляет ~50 МПа при 200 °С, при этом пластичность меняется незначительно.

Особое значение имеет иттрий, содержание которого составляет от 0,3 до 5 % в серийных катодных сплавах на основе алюминия: ВСДП-11, ВСДП-15, ВСДП-16, ВСДП-18, ВСДП-20 и др. Данные сплавы широко применяются при нанесении диффузионных слоев в составе жаростойких покрытий на промышленных ионно-плазменных установках типа МАП-2. Образцы из сплавов ВЖМ4 и ВЖМ5У с комплексными теплозащитными покрытиями, содержащими диффузионные слои из сплава ВСДП-16, обеспечивают длительную защиту от сульфидно-оксидной коррозии при температурах 1150 и 1200 °С на базе испытаний 500 и 100 ч соответственно [14].

Содержание скандия, церия, иттрия, лантана и неодима в сплавах на основе алюминия находится на уровне примесей – от 0,001 до 5 %. Празеодим может применяться в качестве аналога скандия, церия, иттрия, лантана и неодима в алюминиевых сплавах, придавать им прочность, уменьшать размер зерна и улучшать свариваемость.

Для обеспечения качества продукции и материалов из алюминиевых сплавов необходимо контролировать содержание в них РЗМ.

В алюминиевых сплавах скандий определяют по ГОСТ 11739.25–90 [15] при массовой доле от 0,02 до 2,0 % фотометрическим методом, основанным на растворении пробы в соляной кислоте, дальнейшем получении комплекса скандий-молибден-арсеназо (III), который фотометрируют при длине волны 675 нм. Определение скандия при массовой доле от 0,1 до 5,0 % проводят также пламенно-фотометрическим методом при длине волны 607,3 нм в пламени ацетилен-оксид азота (I).

Иттрий в алюминиевых сплавах определяют при массовой доле от 0,1 до 2,0 % атомно-абсорбционным методом по ГОСТ 11739.22–90 [16], при этом пробу растворяют в соляной кислоте и затем проводят измерение иттрия при длине волны 410,2 нм в пламени ацетилен-оксид азота (I).

В ГОСТ 11739.22–90 [16] также приведена методика определения иттрия, лантана, неодима, празеодима и церия от 0,2 до 2,0 %, которая состоит в растворении пробы в гидроксиде натрия, отделении легирующих элементов, осаждении РЗМ щавелевой кислотой с последующим прокаливанием осадка и взвешивании полученных оксидов. Данная методика позволяет определять иттрий, лантан, неодим, празеодим и церий, когда только один из них содержится в алюминиевом сплаве, при совместном присутствии РЗМ данная методика не применима.

Известны методы определения РЗМ, основанные на осаждении их оксалатов и фторидов, методы окислительно-восстановительного и комплексонометрического титрования. Широко применяется метод спектрофотометрии для определения отдельных РЗМ [17]. Однако все эти методы анализа сложны в реализации, требуют от аналитика большого опыта. Часто при реализации методик химического анализа отдельные РЗМ мешают их определению при совместном присутствии в сплаве.

Альтернативой химическим методам анализа служат спектральные методы. Так, в ГОСТ 7727–81 [18] установлена процедура определения массовой доли скандия (от 0,02 до 0,4 %) и церия (от 0,1 до 0,5 %) искровым оптико-эмиссионным методом анализа. Определение скандия, церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима в широком диапазоне значений можно также реализовать данным методом при наличии соответствующих спектральных каналов. Применение рентгенофлуоресцентного метода анализа позволяет решить задачу определения РЗМ в алюминиевых сплавах при их содержании >0,01 %.

Оптико-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный методы анализа требуют наличия стандартных образцов алюминиевых сплавов с аттестованными значениями массовой доли РЗМ для калибровки спектрометров. Однако в настоящее время разработаны стандартные образцы состава алюминиевых сплавов с аттестованным содержанием скандия (для сплавов В-1167, В-1424, В-1461, В-1469, В-1481), скандия и

церия (для сплава В-1480) и иттрия (для сплавов ВСДП-11 и ВСДП-16), что обеспечивает контроль химического состава только этих сплавов. Для определения РЗМ в других алюминиевых сплавах данные стандартные образцы могут не подойти.

Альтернативой химическим и спектральным методам анализа является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП), которая позволяет проводить определение всех РЗМ в водных растворах по измерению интенсивности их линий эмиссии при введении аэрозоля раствора в источник возбуждения – индуктивно связанную плазму [19–26]. Ограничением для применения данного метода является отсутствие нормативной документации на проведение измерений.

В связи с вышеизложенным становится весьма актуальной задача по разработке методики определения скандия, церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима в алюминиевых сплавах методом АЭС ИСП в диапазоне массовых долей от 0,001 до 6 %.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментальные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их обработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Определение массовой доли скандия, церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима в сплавах на алюминиевой основе проводили на спектрометре Agilent 5100 в режиме аксиального обзора плазмы с мощностью 1,2 кВт в потоке плазмообразующего газа с расходом 12 л/мин при потоке распылителя 0,7 л/мин. Применяли газ аргон чистотой 99,998 % (объемн.). Взвешивание проб проводили на электронных аналитических весах HR-200. Для верификации методики измерений использовали стандартные образцы из алюминиевых сплавов марок В-1167, В-1424, В-1461, В-1469, В-1481, В-1480, ВСДП-11, ВСДП-16, AlMn1 (HYDRO 2411-2/1-01) и 122/06.

Результаты и обсуждение

С целью выбора линий эмиссии для определения скандия, церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима проводили измерение интенсивностей линий эмиссии растворов, в которых присутствовали РЗМ и матричные элементы алюминиевых сплавов.

На рисунке представлены спектры аналитических линий РЗМ.

Выбраны наиболее интенсивные аналитические линии с наименьшими интерференциями от матричных элементов для определения РЗМ, а также установлены мешающие линии матричных элементов (табл. 1).

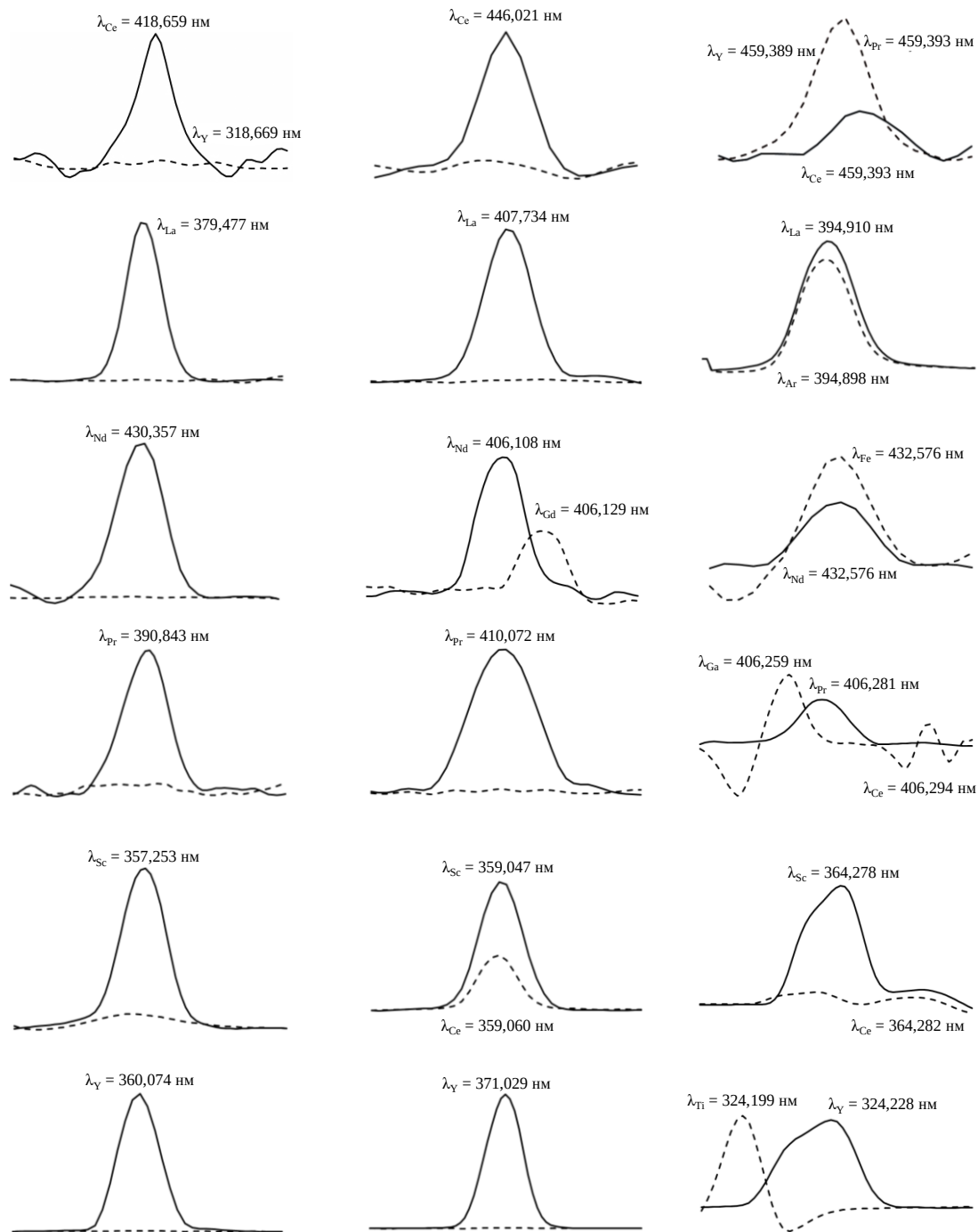
Таблица 1

Аналитические линии, свободные от существенных интерференций, для определения редкоземельных металлов в алюминиевых сплавах

Элемент	Аналитическая линия λ , нм
Ce	418,659; 446,021
Y	360,074; 371,029; 324,228
Sc	361,383; 357,253; 424,682
Nd	430,357; 401,224; 403,108
La	379,477; 408,671; 407,734
Pr	422,532; 390,843

Применение предварительных измерений с использованием поверочных элементов (внутреннего стандарта) необходимо для снижения отклонений результатов измерений, вызванных флуктуациями распылительной и газоподающей систем спектрометра и различиями в химическом составе анализируемых проб и кислотном

составе растворов. Элементы, которые используются в качестве внутреннего стандарта, не должны присутствовать в объекте измерения, но должны иметь свободные от спектральных наложений линии эмиссии. Одинаковое количество элемента внутреннего стандарта вводят во все анализируемые растворы и проводят одновременное измерение интенсивностей линий эмиссии определяемых элементов и элемента внутреннего стандарта. После измерений интенсивности линий определяемых элементов корректируют пропорционально изменению интенсивности линии внутреннего стандарта. Для определения РЗМ в алюминиевых сплавах в качестве внутреннего стандарта использовали спектральную линию индия с длиной волны 410,176 нм.



Спектры растворов (λ – длина волны) для элементов-аналитов (—) и элементов-интерферентов (----)

Для разработки методики измерений массовой доли РЗМ в алюминиевых сплавах методом АЭС ИСП проводили подбор оптимальных условий пробоподготовки с использованием стандартных образцов алюминиевых сплавов марок В-1424, В-1480, ВСДП-11, ВСДП-16 (производства НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, далее – ВИАМ) и HYDRO 2411-2/1-01, 122/06 (Великобритания) с аттестованными значениями массовой доли скандия, церия, иттрия, лантана. В случае неодима и празеодима использовали добавки стандартных растворов этих элементов к анализируемым растворам.

В работах [20, 21] пробоподготовку алюминиевых сплавов для определения кремния, титана и циркония проводили в смеси соляной, азотной и фтороводородной кислот. Однако исследование данной смеси применительно к одновременному определению Si, Ti, Zr и РЗМ не проводилось. При этом использование данного способа растворения могло бы позволить проводить одновременное определение кремния, титана, циркония и РЗМ при их совместном присутствии в сплаве, что сократит время проведения контроля химического состава.

Навески массой 0,2 г стандартных образцов различных сплавов в виде стружки растворяли в смеси 10 мл H_2O + 5 мл HCl + 1 мл HNO_3 + 0,25 мл HF при умеренном нагреве без кипения на плите во фторопластовых стаканах. После охлаждения растворы переносили в мерные колбы и доводили до метки бидистиллированной водой. Затем отбирали 20 мл анализируемых растворов в мерную колбу 25 мл, добавляли раствор индия и доводили объем раствора в колбе бидистиллированной водой до метки.

Установление градуировочных характеристик спектрометра проводили непосредственно перед проведением измерений методом стандартных добавок. Для каждого градуировочного раствора выполняли не менее пяти измерений (реплик) интенсивностей аналитических линий определяемого элемента. Продолжительность реплики составляла 5 с. Растворы анализируемых проб последовательно вводили в источник возбуждения и измеряли интенсивности аналитических линий определяемых элементов. В соответствии с программой, управляющей спектрометром, для каждого раствора выполняли по три параллельных измерения интенсивности и вычисляли среднее значение. С помощью градуировочной зависимости находили содержание определяемого элемента в растворе пробы. Результаты измерений скандия, церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима методом АЭС ИСП приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения элементов в стандартных образцах (СО) алюминиевых сплавов В-1424, В-1480, ВСДП-11, ВСДП-16 (производства ВИАМ) и HYDRO 2411-2/1-01, 122/06 (Великобритания) с использованием при растворении фтороводородной кислоты

Индекс СО	Массовая доля элементов, %					
	Sc	Ce	Y	La	Nd	Pr
В-1480-2	0,192±0,013	0,174±0,027	–	–	–	–
$X_{ат} \pm \Delta$	0,197±0,008	0,237±0,006	–	–	–	–
В-1424-2	0,100±0,011	–	–	0,63±0,19	0,75±0,14	0,84±0,21
$X_{ат} \pm \Delta$	0,103±0,008	–	–	1,00±0,03	1,00±0,03	1,00±0,03
ВСДП-11-1	–	–	0,74±0,13	–	–	–
$X_{ат} \pm \Delta$	–	–	0,933±0,023	–	–	–
ВСДП-16-5	–	–	1,54±0,22	–	–	–
$X_{ат} \pm \Delta$	–	–	2,11±0,04	–	–	–
2411-2/1-01	0,0440±0,0024	–	–	0,087±0,019	0,115±0,022	0,124±0,030
$X_{ат} \pm \Delta$	0,0444±0,0012	–	–	0,200±0,005	0,200±0,005	0,200±0,005
122/06	0,0023±0,0005	0,0090±0,0020	–	0,0150±0,0014	–	–
$X_{ат} \pm \Delta$	0,0024±0,0002	0,0097±0,0008	–	0,0152±0,0009	–	–

Анализируя результаты определения РЗМ в стандартных образцах, можно сделать вывод, что при массовой доле церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима более 0,02–0,1 % наблюдается занижение их содержания относительно аттестованных значений при растворении образцов с HF. Исключением является скандий, результаты определения которого соответствуют аттестованным значениям. Такое занижение значений, по-видимому, связано с образованием малорастворимых фторидов церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима, которые выпадают в осадок. По этой причине растворение в смеси кислот 10 мл H_2O + 5 мл HCl + 1 мл HNO_3 + 0,25 мл HF не подходит для совместного определения кремния, титана, циркония и РЗМ, за исключением скандия.

Для определения церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима необходимо использовать растворение без фтороводородной кислоты. Для проверки правильности данного подхода навески массой 0,2 г стандартных образцов различных сплавов в виде стружки растворяли в смеси 10 мл H_2O + 5 мл HCl + 1 мл HNO_3 при умеренном нагреве без кипения на плите в стеклянных стаканах. После охлаждения растворы переносили в мерные колбы и доводили до метки бидистиллированной водой. Затем отбирали 20 мл анализируемых растворов в мерную колбу 25 мл, добавляли раствор индия в качестве внутреннего стандарта и доводили объем раствора в колбе бидистиллированной водой до метки. Результаты измерений РЗМ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения элементов в стандартных образцах (СО) алюминиевых сплавов В-1424, В-1480, ВСДП-11, ВСДП-16 (производства ВИАМ) и HYDRO 2411-2/1-01, 122/06 (Великобритания) с использованием растворения без фтороводородной кислоты

Индекс СО	Массовая доля элементов, %					
	Sc	Ce	Y	La	Nd	Pr
В-1480-2	0,199±0,015	0,234±0,011	–	–	–	–
$X_{ат} \pm \Delta$	0,197±0,008	0,237±0,006	–	–	–	–
В-1424-2	0,106±0,013	–	–	1,01±0,04	1,03±0,06	9,99±0,07
$X_{ат} \pm \Delta$	0,103±0,008	–	–	1,00±0,03	1,00±0,03	1,00±0,03
ВСДП-11-1	–	–	0,940±0,028	–	–	–
$X_{ат} \pm \Delta$	–	–	0,933±0,023	–	–	–
ВСДП-16-5	–	–	2,13±0,05	–	–	–
$X_{ат} \pm \Delta$	–	–	2,11±0,04	–	–	–
2411-2/1-01	0,0443±0,0020	–	–	0,206±0,008	0,197±0,014	0,202±0,015
$X_{ат} \pm \Delta$	0,0444±0,0012	–	–	0,200±0,005	0,200±0,005	0,200±0,005
122/06	0,0024±0,0005	0,0098±0,0012	–	0,0153±0,0012	–	–
$X_{ат} \pm \Delta$	0,0024±0,0002	0,0097±0,0008	–	0,0152±0,0009	–	–

Как видно из данных табл. 3, подтверждается правильность результатов определения РЗМ из растворов, полученных с использованием смеси 10 мл H_2O + 5 мл HCl + 1 мл HNO_3 .

Для оценки метрологических характеристик разрабатываемой методики измерений массовой доли РЗМ в алюминиевых сплавах методом АЭС ИСП получены статистические данные определения массовой доли скандия, церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима в модельных растворах алюминиевых сплавов с различным содержанием определяемых элементов. План эксперимента и расчеты проводили по РМГ 61-2010 [27]. Полученные метрологические характеристики методики, выраженные в относительных процентах, представлены в табл. 4.

Предел определения данной методики измерения массовых долей РЗМ в алюминиевых сплавах на порядок чувствительней, а также метрологические

характеристики в 2–5 раз точнее, чем у методик, приведенных в ГОСТ 7727–81, ГОСТ 11739.22–90 и ГОСТ 11739.25–90 (табл. 5).

Таблица 4

Метрологические характеристики методики определения РЗМ в алюминиевых сплавах

Элемент	Диапазон измеряемых значений, % (по массе)	Показатель точности $\pm\delta$, %, при $P = 0,95$	Показатель повторяемости σ_r , %	Показатель воспроизводимости σ_R , %	Предел повторяемости r , %, при $P = 0,95$ и $n = 2$
Церий	От 0,001 до 0,05 включительно	5	2	2,5	6
	Свыше 0,05 до 5 включительно	4	1	2	3,5
Иттрий	От 0,0001 до 0,002 включительно	5	2	2,5	6
	Свыше 0,002 до 0,04 включительно	4	1	2	3,5
	Свыше 0,04 до 6 включительно	3	0,5	1,5	2
Скандий	От 0,001 до 0,4 включительно	4	1	2	3,5
	Свыше 0,4 до 6 включительно	3	0,5	1,5	2
Неодим	От 0,001 до 0,005 включительно	5	2	2,5	6
	Свыше 0,005 до 5 включительно	4	1	2	3,5
Лантан	От 0,0001 до 0,001 включительно	5	2	2,5	6
	Свыше 0,001 до 5 включительно	4	1	2	3,5
Празеодим	От 0,001 до 0,01 включительно	5	2	2,5	6
	Свыше 0,01 до 5 включительно	4	1	2	3,5

Таблица 5

Сравнение показателей повторяемости методик измерений

Элемент	Массовая доля, %	По методике измерений	По ГОСТ 11739–90	По ГОСТ 7727–81
Скандий	0,01	1	30	8
	0,1	1	5	4
	1	0,5	2	3
Церий	0,01	2	–	–
	0,1	1	4	–
	1	0,5	3	3
Иттрий	0,01	2	–	–
	0,1	1	5	–
	1	0,5	2,5	–

Заключения

Установлено, что при массовой доле церия, иттрия, лантана, неодима и празеодима 0,02–0,1 % при определении их методом АЭС ИСП из растворов с фтороводородной кислотой наблюдается занижение их содержания из-за образования

малорастворимых фторидов. Исключением является скандий, результаты определения которого соответствуют аттестованным значениям стандартных образцов. По этой причине растворение в смеси кислот 10 мл H_2O + 5 мл HCl + 1 мл HNO_3 + 0,25 мл HF не подходит для совместного определения кремния, титана, циркония и РЗМ, за исключением скандия. Для определения всех исследованных РЗМ необходимо использовать смесь 10 мл H_2O + 5 мл HCl + 1 мл HNO_3 . Правильность результатов определения РЗМ таким способом подтверждена с использованием стандартных образцов состава алюминиевых сплавов с аттестованными содержаниями РЗМ.

Разработана методика определения РЗМ в алюминиевых сплавах методом АЭС ИСП и оценены ее метрологические характеристики. Пределы определения разработанной методики измерений и другие метрологические характеристики в 2–5 раз меньше, чем у методик, приведенных в ГОСТ 7727–81, ГОСТ 11739.22–90 и ГОСТ 11739.25–90. Разработанная методика измерений обеспечивает определение РЗМ в алюминиевых сплавах в диапазоне значений 0,001–6 % и позволяет проводить в том числе испытания стандартных образцов новых алюминиевых сплавов, содержащих РЗМ.

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. Алюминиевые сплавы // *История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди* / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 143–156.
3. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2008. № 3. С. 2–14.
4. Коргин А.В., Романец В.А., Ермаков В.А., Зейд Килани Л.З. Перспективы и проблемы применения алюминиевых сплавов при строительстве мостов в Российской Федерации // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2018. № 9. С. 42–48.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № S2. С. 3–10.
6. Лукин В.И., Скупов А.А., Пантелеев М.Д., Иода Е.Н. Влияние добавок скандия на свариваемость алюминиевых сплавов системы Al–Mg // *Сварка и диагностика*. 2016. № 1. С. 13–15.
7. Рябов Д.К., Колобнев Н.И., Кочубей А.Я., Заводов А.В. Изменение механических свойств листов из сплава 1913 при введении скандия // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № 4 (33). Ст. 03. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-3-8.
8. Щетина Н.Д., Кузнецова П.Е., Дынин Н.В., Селиванов А.А. Сплавы на основе алюминия с добавками скандия и циркония в аддитивном производстве (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). С. 19–34. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 27.12.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34.
9. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Ткаченко Е.А., Вахромов Р.О. Алюминиевые деформируемые сплавы // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 167–182.
10. Скупов А.А., Пантелеев М.Д., Иода Е.Н., Мовенко Д.А. Эффективность применения редкоземельных металлов для легирования присадочных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 3 (48). С. 14–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-14-19.
11. Савицкий В.М., Терехова В.Ф., Буров И.В. и др. Сплавы редкоземельных металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 266 с.
12. Савицкий В.М., Терехова В.Ф., Маркова И.А., Торчинов Р.С. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения / АН СССР, Ин-т металлургии им. А.А. Байкова. М.: Наука, 1973. 356 с.

13. Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Эскин Д.Г. и др. Физико-химические исследования новых алюминиевых и магниевых сплавов // Институту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова 60 лет: сборник / под ред. Н.П. Лякишева. М.: ЭЛИС, 1998. С. 235–242.
14. Смирнов А.А., Будиновский С.А., Матвеев П.В., Чубаров Д.А. Разработка теплозащитных покрытий для лопаток ТВД из никелевых монокристаллических сплавов ВЖМ4, ВЖМ5У // Труды ВИАМ. 2016. № 1 (37). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-17-24.
15. ГОСТ 11739.25–90. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Метод определения скандия. М.: Изд-во стандартов, 1990. 7 с.
16. ГОСТ 11739.22–90. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Метод определения редкоземельных элементов и иттрия. М.: Изд-во стандартов, 1990. 7 с.
17. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.
18. ГОСТ 7727–81. Сплавы алюминиевые. Методы спектрального анализа. М.: Изд-во стандартов, 2002. 26 с.
19. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль – неотъемлемая часть диагностики материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1-І. С. 5–12.
20. Загвоздкина Т.Н., Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Якимов М.С. Определение кремния в алюминиевых сплавах методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой подготовкой // Труды ВИАМ. 2014. № 12. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-10-10.
21. Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Загвоздкина Т.Н., Славин А.В. Определение титана и циркония в алюминиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Труды ВИАМ. 2021. № 10 (104). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-108-116.
22. Молчан Н.В., Конкевич В.Ю., Фертиков В.И. Контроль структурных изменений алюминиевого сплава 1379п, полученного по гранульной технологии, методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 2. С. 42–45.
23. 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.
24. Карпов Ю.А. Аналитический контроль металлургического производства. М.: Металлургия, 1995. С. 97–107.
25. Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2 т. М.: Техносфера, 2003. Т. 1. 416 с.
26. Дворецков Р.М., Уридия З.П., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н. Определение химического состава магниевых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-88-98.
27. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Изд-во стандартов, 2010. 41 с.

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. Aluminum alloys. *History of aviation materials science. VIAM – 80 years: years and people*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2012, pp. 143–156.
3. Kablov E.N. Aerospace materials science. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2008, no. 3, pp. 2–14.

4. Korgin A.V., Romanets V.A., Ermakov V.A., Zeid Kilani L.Z. Perspectives and problems of using aluminum alloys in the construction of bridges in the Russian Federation // *Vestnik BSTU im. V.G. Shukhova*, 2018, no. 9, pp. 42–48.
5. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V. Rare metals and rare-earth elements are materials for modern and future high technologies. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. S2, pp. 3–10.
6. Lukin V.I., Skupov A.A., Pantelev M.D., Ioda E.N. Influence of scandium additives on the weldability of aluminum alloys of the Al–Mg system // *Svarka i diagnostika*, 2016, no. 1, pp. 13–15.
7. Ryabov D.K., Kolobnev N.I., Kochubej A.Ya., Zavodov A.V. Changing of mechanical properties of 1913 alloy sheets after scandium addition. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. 4, pp. 3–8.
8. Shchetinina N.D., Kuznetsova P.E., Dynin N.V., Selivanov A.A. Aluminum alloys with additions of Sc and Zr IN additive manufacturing (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 27, 2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34.
9. Antipov V.V. Strategy of development of titanium, magnesium, beryllium and aluminum alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 157–167.
10. Skupov A.A., Pantelev M.D., Ioda E.N., Movenko D.A. The efficiency of rare earth metals for filler materials alloying. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 3 (48), pp. 14–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-14-19.
11. Savitsky V.M., Terekhova V.F., Burov I.V. et al. *Alloys of rare earth metals*. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1962, 266 p.
12. Savitsky V.M., Terekhova V.F., Markova I.A., Torchinov R.S. *Rare earth metals, alloys and compounds*. Moscow: Nauka, 1973, 356 p.
13. Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Eskin D.G. et al. Physico-chemical studies of new aluminum and magnesium alloys. *Institutu metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Baykov 60 years old: collection*. Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: ELIS, 1998, pp. 235–242.
14. Smirnov A.A., Budinovskij S.A., Matveev P.V., Chubarov D.A. The development of thermal barrier coatings for turbine blades of single-crystal nickel alloys VZhM4, VZhM5U. *Trudy VIAM*, 2016, no. 1 (37), paper no. 3. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 27, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-17-24.
15. State Standard 11739.25–90. *Alloys aluminum casting and deformable. Scandium determination method*. Moscow: Publishing house of standards, 1990, 7 p.
16. State Standard 11739.22–90. *Alloys aluminum casting and deformable. Method for the determination of rare earth elements and yttrium*. Moscow: Publishing house of standards, 1990, 7 p.
17. Ryabchikov D.I., Ryabukhin V.A. *Analytical chemistry of rare earth elements and yttrium*. Moscow: Nauka, 1966, 380 p.
18. State Standard 7727–81. *Aluminum alloys. Methods of spectral analysis*. Moscow: Publishing house of standards, 2002, 26 p.
19. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Analytical control is an integral part of material diagnostics. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, vol. 83, no. 1-I, pp. 5–12.
20. Zagvozdskina T.N., Karachevtsev F.N., Dvoretsov R.M., Yakimova M.S. Determination of silicon content in aluminium alloys by ICP-AES method in combination with microwave pre-treatment. *Trudy VIAM*, 2014, no. 12, paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 27, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-10-10.
21. Karachevtsev F.N., Dvoretsov R.M., Zagvozdskina T.N., Slavin A.V. Determination of titanium and zirconium in aluminum alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. *Trudy VIAM*, 2021, no. 10 (104), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 27, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-108-116.
22. Molchan N.V., Konkevich V.Yu., Fertikov V.I. Control of structural changes in aluminum alloy 1379p, obtained by granular technology, by atomic emission spectroscopy // *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, vol. 83, no. 2, pp. 42–45.

23. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Problems of standardization of methods of chemical analysis in metallurgy. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2019, vol. 85, no. 1–2, pp. 5–14.
24. Karpov Yu.A. *Analytical control of metallurgical production*. Moscow: Metallurgy, 1995, pp. 97–107.
25. Otto M. *Modern methods of analytical chemistry*: in 2 vols. Moscow: Technosfera, 2003, vol. 1, 416 p.
26. Dvoretsov R.M., Uridia Z.P., Karachevtsev F.N., Zagvozdkina T.N. Determination of the chemical composition of magnesium alloys by the atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 27, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-88-98.
27. RMG 61-2010. *State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of accuracy, correctness, precision of methods of quantitative chemical analysis. Assessment methods*. Moscow: Publishing house of standards, 2010, 41 p.

Информация об авторах

Карачевцев Федор Николаевич, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Дворецков Роман Михайлович, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Николаев Евгений Владимирович, заместитель начальника Испытательного центра, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Fedor N. Karachevtsev, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Roman M. Dvoretsov, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny V. Nikolaev, Deputy Head of Testing Center, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 31.01.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 02.02.2022.

The article was submitted 31.01.2022; approved and accepted for publication after reviewing 02.02.2022.

Научная статья

УДК 669.046.516.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-108-117

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИТТРИЯ НА СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОВ Nd–Dy–Y–Fe–Co–B

А.В. Бузенков¹, Р.А. Валеев¹, В.П. Пискорский¹, Р.Б. Моргунов¹

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

Аннотация. Исследовано влияние легирования иттрием на свойства спеченных магнитов Nd–Dy–Y–Fe–Co–B. Показано, что с увеличением содержания иттрия уменьшается коэрцитивная сила по намагниченности и по индукции. Величина прямоугольности кривой размагничивания несколько увеличивается. Величины остаточной индукции и намагниченности насыщения меняются незначительно, но имеют тенденцию к возрастанию с увеличением содержания иттрия. Таким образом, иттрий является нежелательной примесью в термостабильных магнитах для навигационных приборов.

Ключевые слова: постоянные магниты, редкоземельные магниты, кривая размагничивания по намагниченности, кривая размагничивания по индукции, прямоугольность кривой размагничивания, иттрий

Для цитирования: Бузенков А.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Влияние содержания иттрия на свойства спеченных магнитов Nd–Dy–Y–Fe–Co–B // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-108-117.

Scientific article

THE EFFECT OF THE CONTENT OF YTTRIUM ON THE PROPERTIES OF THE SINTERED MAGNETS Nd–Dy–Y–Fe–Co–B

A.V. Buzenkov¹, R.A. Valeev¹, V.P. Piskorsky¹, R.B. Morgunov¹

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

Abstract. Was investigated by the effect of using yttrium on the properties of the sintered Magnets Nd–Dy–Y–Fe–Co–B. It is shown that the coercive force on the magnetization and induction is decreased with an increase in the content of yttrium. The magnitude of the rectangulation of the clarification curve slightly increases. The value of residual induction and the magnetization of saturation changes not significantly, but tend to increase with the content of yttria. Thus yttrium is not desirable impurity in thermostable magnets for navigation instruments.

Keywords: permanent magnets, rare earth magnets, magnetization migration curve, induction curve by induction, rectangle of demagnetization curve, yttrium

For citation: Buzenkov A.V., Valeev R.A., Piskorsky V.P., Morgunov R.B. The effect of the content of yttrium on the properties of the sintered Magnets Nd–Dy–Y–Fe–Co–B. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-108-117.

Введение

С расширением спектра задач для искусственных спутников Земли изменяются также требования к точности их положения, а следовательно, и к их навигационным системам. Например, высокие требования предъявляются к точности позиционирования космических аппаратов, на борту которых установлены оптические приборы (такие

как телескопы и камеры высокого разрешения), а также спутниковые системы навигации. Решающее значение для точности навигационных приборов спутников имеет точность их чувствительных элементов – гироскопов [1]. Несмотря на активное развитие в современной навигационной технике таких направлений, как оптоволоконные, лазерные и микромеханические гироскопы, до сих пор в преобладающей части систем навигации летательных и космических аппаратов в качестве чувствительных элементов используются классические механические гироскопы. Среди них одними из самых эффективных (как по соотношению стоимость/точность, так и по массогабаритным характеристикам) являются динамически настраиваемые гироскопы (ДНГ) [1], среди которых есть трехстепенные гироскопы с внутренним упругим кардановым подвесом. Специфическая особенность ДНГ – возможность точной и стабильной компенсации угловой жесткости упругих элементов подвеса с помощью инерционного момента кольца при отклонении ротора относительно оси приводного вала. Точная компенсация обеспечивается при выполнении так называемого условия динамической настройки. По сравнению с поплавковыми гироскопами ДНГ имеют преимущества по массогабаритным характеристикам и стоимости, поэтому в настоящее время ДНГ широко применяются в качестве чувствительных элементов гиросtabilизированных платформ, бесплатформенных инерциальных систем и блоков, гиротакметров, а также систем бортовых курсовых вертикалей и гироинклинометров [1]. Как правило, изготовление и настройку гироскопических приборов выполняют на современных прецизионных испытательных стендах, измерительные системы которых включают прецизионные оптические устройства и цифровые системы обработки информации в реальном времени, а также точные приводные системы, обеспечивающие высокую точность калибровки. Поэтому они являются достаточно сложными и дорогими устройствами, цена которых составляет более 100000 долл., что приводит к увеличению себестоимости изготовления и испытаний гироскопов [2]. Известны ДНГ, применяемые в измерителях абсолютной угловой скорости. Недостаток данного устройства – наличие погрешности масштабного коэффициента, вызванной изменением коэффициента передачи датчика момента при изменении температуры окружающей среды. Основная доля этой погрешности обусловлена изменением характеристик постоянных магнитов, входящих в конструкцию датчика момента, при изменении температуры [3]. Таким образом, необходимы магниты, свойства которых минимально меняются с изменением температуры [3]. Другое требование – увеличение магнитной индукции в зоне расположения катушек датчика момента ДНГ, т. е. создание генератора сигнала, амплитуда которого прямо пропорциональна магнитной индукции в рабочем зазоре датчика момента в данный момент времени и не зависит от взаимного положения ротора и статора. Таким образом, можно сформулировать три основных требования к материалам магнитов: минимальная зависимость их свойств от температуры, максимально возможная величина намагниченности и равномерная величина намагниченности по внешнему диаметру кольцевого магнита. Равномерную величину намагниченности по внешнему диаметру может обеспечить только кольцевой магнит с радиальной текстурой (КМРТ), но не кольцо, собранное из отдельных сегментов, диаметрально намагниченных. Максимальную величину поля в зазоре ДНГ может обеспечить магнит с максимальной величиной намагниченности насыщения ($4\pi I_s$). Цельные КМРТ любого диаметра могут быть изготовлены только из спеченных материалов систем Nd–Dy–Fe–Co–B и Pr–Dy–Fe–Co–B [4–8]. Однако вместо диспрозия, неодима и празеодима можно использовать другие редкоземельные металлы (РЗМ) – главное, чтобы существовало соединение $R_2Co_{14}B$. Данное соединение существует только для R: La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y [9].

Согласно законам механики, скорость поворота оси ДНГ обратно пропорциональна его собственной угловой скорости [10]. Погрешность гироскопа измеряется скоростью ухода его оси от первоначального положения, которая обычно измеряется в

угловых градусах за единицу времени, например за час. Лучшие современные ДНГ имеют уход 10^{-4} – 10^{-5} градусов в час [10]. В ДНГ за счет подбора моментов инерции рамок подвеса и угловой скорости вращения ротора осуществляется компенсация упругих моментов подвеса, приложенных к ротору. К достоинствам ДНГ следует отнести их миниатюрность, высокую стабильность показаний и относительно невысокую среднюю стоимость [10], которая в России составляет ~2000 долл. [11]. К достоинствам ДНГ также относятся: технологичность конструкции, повышенная надежность, возможность функционирования в широком диапазоне температур (от -55 до $+120$ °С), высокие характеристики точности ($\sim(0,01-0,1)$ градусов в час), большой ресурс работы (от 10000 ч) и малая потребляемая мощность [12]. Недостатками ДНГ являются меньшие ударостойкость и вибрационная прочность, вариативность вида передаточной функции ДНГ на низких частотах при изменении условий, низкая помехозащищенность [12]. Кратко остановимся на тенденциях развития современной гироскопии. В настоящее время созданы настолько точные гироскопические системы, что дальнейшего повышения точности многим потребителям уже не требуется, а сокращение средств, выделяемых для военно-промышленного комплекса в бюджетах ведущих мировых стран, резко повысило интерес к массовым гражданским применениям гироскопической техники. Наконец, выдающийся прогресс в области высокоточной спутниковой навигации сделал ненужными автономные средства навигации в тех случаях, когда сигнал со спутника может приниматься непрерывно. В настоящее время большинство навигационных задач с очень высокой точностью (доли метра) решаются с помощью GPS (Global Position System) и ГЛОНАСС. При этом исчезает необходимость в использовании даже курсовых гироскопов, так как сравнение показаний двух приемников спутниковых сигналов, установленных на расстоянии в несколько метров (например, на крыльях самолета) позволяет получить информацию о повороте самолета вокруг вертикальной оси. Следует констатировать, что эволюционное развитие классической навигации завершено, при этом главным образом обеспечены узкоспециальные потребности военно-промышленного комплекса и вынужденно сменяются приоритеты развития – в виде конкуренции спутниковых навигационных систем. Именно поэтому внимание специалистов в области гироскопии сосредоточено на поиске нетрадиционных областей применения этих приборов. Эксплуатационные характеристики ДНГ в значительной степени определяются точностью оценивания параметров гироскопа в процессе калибровки. Для аттестации гироскопа используются различные испытательные стенды, обеспечивающие калиброванные воздействия путем вращения корпуса гироскопа с большими угловыми скоростями и заданием линейных постоянных или вибрационных ускорений. Последние частично имитируют установкой гироскопа в различные фиксированные положения относительно географической системы координат. Статический многопозиционный метод калибровки является одним из широко применяемых методов оценки параметров ДНГ. Как правило, изготовление и настройку гироскопических приборов выполняют на современных прецизионных испытательных стендах [2], измерительные системы которых включают прецизионные оптические устройства и цифровые системы обработки информации, а также точные приводные системы, обеспечивающие высокую точность калибровки. Поэтому они являются достаточно сложными и дорогими устройствами, цена которых составляет >100000 долл., что приводит к повышению себестоимости изготовления и испытаний гироскопа. С момента создания ДНГ их конструкция претерпела множество изменений, благодаря которым достигнута предельно эффективная работа гироскопов. Поэтому актуальным становится вопрос минимизации погрешностей, не связанных с конструкцией, уже существующих ДНГ. Систематические составляющие дрейфа ДНГ определяются различными факторами. Одним из наиболее прогнозируемых факторов с точки зрения их возможного влияния на нестабильность дрейфа гироскопа от запуска к запуску является ориентация на магнитно-

гистерезисном роторе привода вектора его намагниченности. В работе [1] поставлена задача уменьшения дрейфа ДНГ от запуска к запуску путем уменьшения составляющей, связанной с положением вектора намагниченности ротора двигателя. Для этих целей проведены экспериментальные исследования, подтверждающие наличие и повторяемость описанного явления и позволяющие провести количественную оценку его влияния на дрейф ДНГ, а также испытана методика минимизации данной погрешности на отдельно взятых ДНГ [1]. Следует отметить, что частота вращения ротора ДНГ варьируется в широких пределах и меняется от 7000 до 30000 об/мин [13]. Важным моментом является то, что в ДНГ применяются термостабильные КМРТ. Ранее такие магниты делали из термостабильного материала Sm-Co марки КС-26, однако из этого материала невозможно изготовить цельные КМРТ, поэтому делали из призм сектора и собирали из них КМРТ (обычно из 8 секторов). Но такое кольцо неоднородно по текстуре, поэтому оно неоднородно по значению магнитного поля на поверхности кольца и в приборе [4]. Помимо стабильности характеристик немаловажными также являются такие характеристики, как диапазон измерения угловых скоростей (>2000 градусов в секунду) и частотный диапазон (>100 Гц). Гироскопы, обладающие такими характеристиками, применяются на высокودинамичных объектах. Традиционные гироскопы относятся к высокоточным дорогим приборам с большой массой и карданным подвесом. Начиная с 1980-х гг. выявлена возможность создания этих приборов на основе нероторных гироскопов (лазерных или волоконно-оптических) как технических средств, позволяющих существенно снизить производственные и эксплуатационные расходы. Тем не менее к достоинствам ДНГ следует отнести их миниатюрность, высокую стабильность показаний, относительно невысокую стоимость.

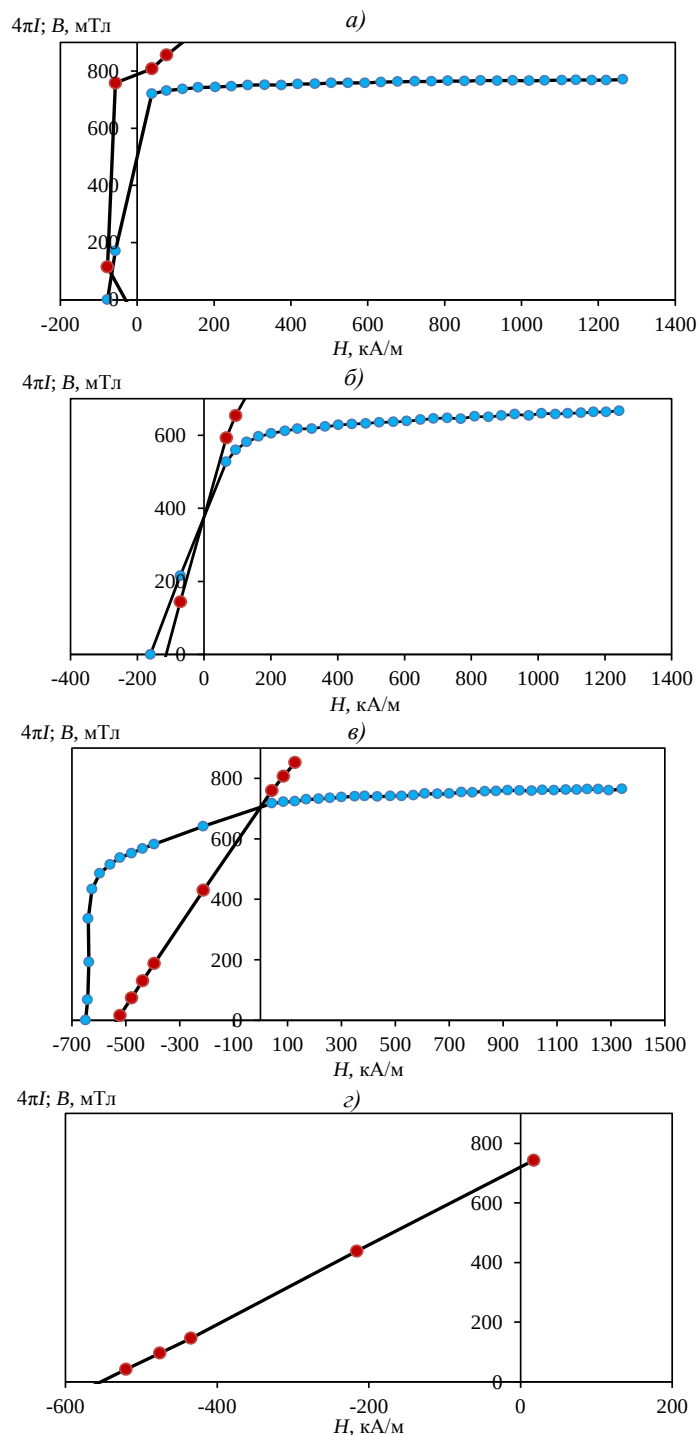
Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 11.1. «Термостабильные магнитотвердые материалы и математические модели расчета их температурных характеристик для навигационных приборов нового поколения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [14].

Материалы и методы

В вакуумной индукционной печи ВИАМ-2002 с применением шихтовых материалов выплавляли слитки на основе неодима НМ-1 (ТУ 48-4-205-72), диспрозия металлического ДиМ-1 (ГОСТ 23862,13-79), иттрия металлического (ТУ 48-4-208-72), кобальта К0 (ГОСТ 123-2008), железа АРМКО типа 1 (ТС008789-176-2009). Для плавки готовили набивной тигель с рабочим слоем из инертной керамики на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, емкостью 10 кг (по железу). Бор вводили в плавку в виде лигатуры ферробора состава $\text{Fe}_{88,7}\text{B}_{11,3}$ (здесь и далее – % (по массе)). Сплавы выплавляли в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона. Слитки дробили до размера 630 мкм в атмосфере аргона. Тонкий помол проводили в центробежно-планетарной мельнице САНД-1 в течение 25 мин в среде помольной жидкости – трифтортрихлорэтана ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$) с температурой кипения $47,5^\circ\text{C}$. Заготовки магнитов в виде призм получали прессованием с приложением магнитного поля 800 кА/м перпендикулярно усилию прессования. Спекание заготовок проводили в вакуумной печи СНВЭ 1.3.1/16 ИЗ при температуре 1130°C в течение 1 ч в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.). Из спеченных магнитов изготавливали образцы сферической формы размером 2–3 мм. Плотность определяли взвешиванием в дистиллированной воде и на воздухе [15]. Измерения свойств образцов проводили на вибрационном магнитометре типа «Меридиан» в полях до 1600 кА/м при температуре 20°C . Образец ориентировали текстурой параллельно магнитному полю электромагнита. Размагничивающий фактор для сферического образца и других форм находили по формулам, приведенным в работах [16–18].

Результаты и обсуждение

На рисунке представлены кривые размагничивания по намагниченности и по индукции, измеренные при комнатной температуре для образцов с различным содержанием иттрия. Содержание остальных элементов не изменялось. Видно, что с увеличением содержания иттрия достаточно резко уменьшается коэрцитивная сила по намагниченности и по индукции.



Кривые размагничивания по намагниченности $4\pi I$ (●) и по индукции B (●) спеченных материалов составов: $(\text{Nd}_{0,16}\text{Dy}_{0,38}\text{Y}_{0,47})_{14,65}(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{78,58}\text{B}_{6,77}$ (а), $(\text{Nd}_{0,31}\text{Dy}_{0,37}\text{Y}_{0,32})_{14,74}(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{78,42}\text{B}_{6,84}$ (б), $(\text{Nd}_{0,47}\text{Dy}_{0,37}\text{Y}_{0,16})_{15,01}(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{78,43}\text{B}_{6,56}$ (в) и $(\text{Nd}_{0,64}\text{Dy}_{0,36})_{15,06}(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{78,18}\text{B}_{6,76}$ (г)

Основные результаты (включая фактор прямоугольности кривой размагничивания) представлены в табл. 1. Фактор прямоугольности кривой размагничивания (SF) определяли по формуле

$$SF = \frac{H_k}{H_{ci}},$$

где H_k – магнитное поле, при котором намагниченность составляет 90 % от величины остаточной намагниченности; H_{ci} – коэрцитивная сила по намагниченности [19].

Поле H_k также называют «полем колена». Как видно из данных табл. 1, фактор прямоугольности растет с увеличением содержания иттрия; величина плотности спеченного материала (ρ), наоборот, уменьшается с увеличением содержания иттрия.

Для материала $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ при температуре 298 К параметр $SF = 0,93$, а при температуре 373 К – $SF = 0,90$ [19]. Для материала $\text{Pr}_{15,30}\text{Fe}_{75,22}\text{Co}_{3,20}\text{Cu}_{0,40}\text{Nb}_{0,08}\text{B}_{5,80}$ при температуре 298 К параметр $SF = 0,78$, а при температуре 373 К – $SF = 0,73$ [20]. Отсюда можно сделать вывод, что легирование кобальтом уменьшает величину параметра SF.

Таблица 1

**Свойства спеченных материалов системы Nd–Dy–Y–Fe–Co–B
в зависимости от состава при температуре 20 °С**

Условный номер состава	Состав материала, % (атомн.)	SF	ρ , кг/м ³	H_{ci} , кА/м	H_{cb} , кА/м	B_r , мТл	$4\pi I_s$, мТл
1	(Nd _{0,16} Dy _{0,38} Y _{0,47}) _{14,65} (Fe _{0,74} Co _{0,26}) _{78,58} B _{6,7}	0,73	7380	77	77	758	771
2	(Nd _{0,31} Dy _{0,37} Y _{0,32}) _{14,74} (Fe _{0,74} Co _{0,26}) _{78,42} B _{6,84}	0,44	7460	161	71	593	666
3	(Nd _{0,47} Dy _{0,37} Y _{0,16}) _{15,01} (Fe _{0,74} Co _{0,26}) _{78,43} B _{6,6}	0,33	7580	649	521	760	765
4	(Nd _{0,64} Dy _{0,36}) _{15,06} (Fe _{0,74} Co _{0,26}) _{78,18} B _{6,76}	0,47	7820	921	560	743	783

В работе [21] исследованы материалы, представленные в табл. 2.

Таблица 2

**Свойства магнитов системы Pr–Fe–Co–B в зависимости
от содержания кобальта и бора по данным работы [23]**

Условный номер состава	Состав материала, % (атомн.)	SF	H_{ci} , кА/м	H_{cb} , кА/м	B_r , мТл
1	Pr ₁₄ Fe _{79,9} Nb _{0,1} B ₆	0,68	1249	836	1170
2	Pr ₁₄ (Fe _{0,80} Co _{0,20}) _{81,91} Nb _{0,1} B ₄	0,24	676	501	1000
3	Pr ₁₄ (Fe _{0,80} Co _{0,20}) _{80,9} Nb _{0,1} B ₅	0,70	684	589	1200
4	Pr ₁₄ (Fe _{0,80} Co _{0,20}) _{79,9} Nb _{0,1} B ₆	0,75	637	549	1250
5	Pr ₁₄ (Fe _{0,80} Co _{0,20}) _{78,91} Nb _{0,1} B ₇	0,73	700	637	1240
6	Pr ₁₄ (Fe _{0,79} Co _{0,21}) _{77,9} Nb _{0,1} B ₈	0,61	987	700	1090

Как видно из данных табл. 2, с увеличением содержания кобальта в составе 2 величина параметра SF уменьшается в 2,8 раза, но следует учесть содержание бора. Когда содержание бора становится таким, как в составе 1, величина параметра SF = 0,75 (состав 4) даже больше, чем в составе 1. При этом становится максимальным и значение B_r . Таким образом, в исследованных в работе [21] пределах изменения кобальта его содержание не влияет на величину параметра SF. Однако дальнейшее увеличение содержания бора опять снижает величину параметра SF (составы 5 и 6). В работе

[19] показано, что в пределах содержания кислорода от 0,15 до 0,195 % (по массе) в магнитах состава $\text{Pr}_{15,78}\text{Fe}_{75,67}\text{Al}_{0,5}\text{B}_{8,05}$, величина параметра SF увеличивается с 0,57 до 0,66. При этом значения H_{ci} и коэрцитивной силы по индукции (H_{cb}) несколько возрастают. В работе [22] исследовано влияние содержания празеодима на величину параметра SF. Материал состава $\text{Pr}_{14,5}\text{Fe}_{78}\text{Zr}_{0,5}\text{B}_7$ имеет величину $\text{SF} = 0,90$, а материал состава $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{75,5}\text{Zr}_{0,5}\text{B}_8$ – величину $\text{SF} = 0,96$ [22]. Однако с увеличением содержания празеодима уменьшается величина B_r с 1,23 до 1,19 Тл, а величина H_{ci} – с 0,72 до 0,67 Тл. Легирование церием ухудшает величину параметра SF [23]. Так, материал состава $(\text{Pr}, \text{Nd})_{30,5}\text{Fe}_{67,5}\text{M}_1\text{B}_{1,0}$ имеет величину параметра $\text{SF} = 97,4$, а материал состава $[(\text{Pr}, \text{Nd})_{0,73}\text{Ce}_{0,27}]_{30,5}\text{Fe}_{67,5}\text{M}_1\text{B}_{1,0}$ – меньшую величину параметра $\text{SF} = 94,3$ (в данном случае составы даны в % (по массе), а М обозначает примесь алюминия, меди, галлия, циркония) [23]. Кроме того, показано, что легирование церием значительно снижает значения величин B_r и H_{ci} [23].

Заключения

Уменьшение плотности материала с увеличением содержания иттрия, по-видимому, связано с тем, что атомная масса составляет, а. е. м.: 88,9 – для иттрия, 144,2 – для неодима, 162,5 – для диспрозия, т. е. иттрий в ~2 раза легче, чем неодим и диспрозий. Кроме того, магнитный момент иона Y^{3+} как в соединении $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, так и в соединении $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$, равен нулю [24]. В работе [25] показано, что в соединении $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Co}_{14}\text{B}$ величина энергии анизотропии резко уменьшается с уменьшением содержания неодима и при $x = 0,4$ она становится равной нулю. В исследованных материалах (табл. 1) содержание кобальта достаточно высокое, что может служить объяснением значительного уменьшения коэрцитивной силы с увеличением содержания иттрия аналогично результатам работы [25]. По-видимому, из-за достаточно высокого содержания кобальта в исследованных материалах реализуется не анизотропия «легкая ось» или «легкая плоскость», а что-то среднее, что приводит к неколлинеарному распределению намагниченности в материале. Этим можно объяснить и немонокотное изменение намагниченности насыщения и остаточной индукции с увеличением содержанием иттрия, показанное в табл. 1. В заключение следует констатировать, что легирование иттрием (или его примесь в материале) является нежелательным, поскольку приводит к уменьшению величины коэрцитивной силы как по намагниченности, так и по индукции. При этом величина остаточной индукции практически не зависит от его содержания.

Список источников

1. Чиркин Д.С., Рословец П.В., Татаринов Ф.В., Новиков Л.З. Уменьшение дрейфа динамически настраиваемого гироскопа от запуска к запуску // Инженерный журнал: наука и инновации. 2017. № 1 (61). Ст. 08. DOI: 10.18698/2308-6033-2017-01-1579.
2. Синюань Т., Подчерзев В.П. Алгоритмы аттестации динамически настраиваемого гироскопа в условиях реальной ориентации относительно географической системы координат // Инженерный журнал: наука и инновации. 2017. № 10 (70). Ст. 14. DOI: 10.18698/2308-6033-2017-10-1691.
3. Динамически настраиваемый гироскоп: пат. RU 2687169 С1; заявл. 17.04.18; опубл. 07.05.19.
4. 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 $\text{Nd}(\text{Pr})\text{--Dy--Fe--Co--B}$ // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 3. С. 43–47.

5. 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: 15.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.
6. 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: 10.18577/2071-91-40-2019-0-1-88-94.
7. Мин П.Г., Вадеев В.Е., Пискорский В.П., Крамер В.В. Разработка технологии выплавки сплавов системы РЗМ–Fe–Co–B с высокой чистотой по примесям для термостабильных магнитов // Труды ВИАМ. 2016. № 1 (37). Ст. 01. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-3-9.
8. Королев Д.В., Столянков Ю.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Бахметьев М.В., Дворецкая Е.В., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. Магнитные свойства и полосовые домены в микрополосках PrDyFeCoB // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 08. URL: <https://journal.viam.ru> (дата обращения: 15.10.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-86-93.
9. Herbst J.F. R₂Fe₁₄B materials: intrinsic properties and technological properties and technological aspects // Reviews of Modern Physics. 1991. Vol. 63. No. 4. P. 819–898.
10. Мартыненко Ю.Г. Тенденции развития современной гироскопии // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 11. С. 120–127.
11. Блажнов Б., Несенюк Л., Пешехонов В., Старосельцев Л. Миниатюрные интегрированные системы // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2001. № 5. С. 56–59.
12. Королев М.Н. Исследование технических характеристик современных типов датчиков угловой скорости // Тезисы 12-й Междунар. науч.-техн. конф. «Приборостроение-2019». М., 2019. С. 21–23.
13. Голованов В.А. Гироскопическое ориентирование. СПб.: Санкт-Петербургский государственный горный институт, 2004. 92 с.
14. 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.
15. Определение плотности тел гидростатическим взвешиванием: метод. рекомендации. Иркутск: Иркутск. гос. ун-т, 2003. С. 1–9.
16. Лаптева К.А., Толмачев И.И. Расчет размагничивающего фактора при продольном намагничивании в магнитопорошковой дефектоскопии // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 2. С. 140–144.
17. Sato M., Ishii Y. Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder // Journal of Applied Physics. 1989. Vol. 66. No. 2. P. 983–985.
18. Chen Du-Xing, Brug J.A., Goldfarb R.B. Demagnetizing factor for cylinder // IEEE Transactions on Magnetism. 1991. Vol. 27. No. 4. P. 3601–3619.
19. Faria R.N., Takiishi H., Lima L.F.C.P., Costa I. Praseodymium-based HD-sintered magnets produced using a mixture of cast alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2001. Vol. 237. P. 261–266.
20. Périco E.A., Takiishi H., Motta C.C., Faria R.N. On the squareness factor behavior of RE–FeB (RE = Nd or Pr) magnets above room temperature // IEEE Transactions on Magnetism. 2009. Vol. 45. No. 10. P. 4431–4434.
21. Angelo J.D., Motta C.C., Barbosa L.P. et al. The effect of niobium and boron content on magnetic properties and corrosion resistance of Pr–Fe–Co–B–Nb HD magnets // Material Science Forum. 2008. Vol. 591–593. P. 96–101.
22. Corfield M.R., Williams A.J., Harris I.R. The effects of long term annealing at 1000°C for 24 h on the microstructure and magnetic properties of Pr–Fe–B/Nd–Fe–B magnets based on Nd₁₆Fe₇₆B₈ and Pr₁₆Fe₇₆B₈ // Journal of Alloys and Compounds. 2000. Vol. 296. P. 138–147.

23. Zhang Y., Ma T., Jin J. et al. Effect of REFe_2 on microstructure and magnetic properties of Nd–Ce–Fe–B sintered magnets // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 128. P. 22–30.
24. Sinnema S., Franse J.J.M., Radwanski R.J. et al. Magnetic measurements on $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ compounds in high fields // *Journal de Physique*. 1985. Vol. 46. P. C6-301–C6-304.
25. Kakol Z., Kapusta C., Figiel H. The Nd contribution to the magnetocrystalline anisotropy of $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Co}_{14}\text{B}$ compounds // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1988. Vol. 75. P. 141–148.

References

1. Chirkin D.S., Roslovets P.V., Tatarinov F.V., Novikov L.Z. Reducing the drift of a dynamically tuned gyroscope from run to run. *Engineering Journal: Science and Innovations*, 2017, no. 1 (61), art. 08. DOI: 10.18698/2308-6033-2017-01-1579.
2. Xinyuan T., Podchezertsev V.P. Algorithms for certification of a dynamically tuned gyroscope in conditions of real orientation relative to the geographic coordinate system. *Engineering Journal: Science and Innovations*, 2017, no. 10 (70), art. 14. DOI: 10.18698/2308-6033-2017-10-1691.
3. *Dynamically adjustable gyroscope*: pat. RU 2687169 C1; filed 17.04.18; publ. 07.05.19.
4. Kablov E.N., Piskorskiy V.P., Burkhanov G.S., Valeev R.A., Moiseyeva N.S., Stepanova S.V., Petrakov A.F., Tereshina I.S., Repina M.V. Thermostable ring magnets with radial texture based on Nd(Pr)–Dy–Fe–Co–B. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 2012, no. 3, pp. 43–47.
5. Piskorskiy 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: October 15, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.
6. 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.
7. Min P.G., Vadeev V.E., Piskorskiy V.P., Kramer V.V. Development of melting technology of high pure REM–Fe–Co–B alloys for temperature-stable magnets. *Trudy VIAM*, 2016, no. 1 (37), paper no. 1 Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 15, 2021). DOI: 10.18557/2307-6046-2016-0-1-1-1.
8. Korolev D.V., Stolyankov Yu.V., Piskorskiy V.P., Valeev R.A., Bahmetiev M.V., Dvoretzkaya E.V., Koplak O.V., Morgunov R.B. Magnetic properties and magnetic strip domains in micro stripes PrDyFeCoB. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 15, 2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-86-93.
9. Herbst J.F. $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ materials: intrinsic properties and technological properties and technological aspects. *Reviews of Modern Physics*, 1991, vol. 63, no. 4, pp. 819–898.
10. Martynenko Yu.G. Trends in the development of modern gyroscopy. *Soros Educational Journal*, 1997, no. 11, pp. 120–127.
11. Blazhnov B., Nesenyuk L., Peshekhonov V., Staroseltsev L. Miniature integrated systems. *Electronics: Science, Technology, Business*, 2001, no. 5, pp. 56–59.
12. Korolev M.N. Study of the technical characteristics of modern types of angular velocity sensors. *Abstracts of the 12th Intern. sci.-tech. conf. "Instrument making-2019"*. Moscow, 2019, pp. 21–23.
13. Golovanov V.A. *Gyroscopic orientation*. St. Petersburg: St. Petersburg State Mining Institute, 2004. 92 p.
14. 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.
15. *Determination of the density of bodies by hydrostatic weighing: recommendations*. Irkutsk: Irkutsk. state un-t, 2003, pp. 1–9.

16. Lapteva K.A., Tolmachev I.I. Calculation of the demagnetizing factor during longitudinal magnetization in magnetic particle flaw detection. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2012, vol. 321, no. 2, pp. 140–144.
17. Sato M., Ishii Y. Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder. *Journal of Applied Physics*, 1989, vol. 66, no. 2, pp. 983–985.
18. Chen Du-Xing, Brug J.A., Goldfarb R.B. Demagnetizing factor for cylinder. *IEEE Transactions on Magnetism*, 1991, vol. 27, no. 4, pp. 3601–3619.
19. Faria R.N., Takiishi H., Lima L.F.C.P., Costa I. Praseodymium-based HD-sintered magnets produced using a mixture of cast alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, vol. 237, pp. 261–266.
20. Périgo E.A., Takiishi H., Motta C.C., Faria R.N. On the squareness factor behavior of RE–FeB (RE = Nd or Pr) magnets above room temperature. *IEEE Transactions on Magnetism*, 2009, vol. 45, no. 10, pp. 4431–4434.
21. Angelo J.D., Motta C.C., Barbosa L.P. et al. The effect of niobium and boron content on magnetic properties and corrosion resistance of Pr–Fe–Co–B–Nb HD magnets. *Material Science Forum*, 2008, vol. 591–593, pp. 96–101.
22. Corfield M.R., Williams A.J., Harris I.R. The effects of long term annealing at 1000°C for 24 h on the microstructure and magnetic properties of Pr–Fe–B/Nd–Fe–B magnets based on Nd₁₆Fe₇₆B₈ and Pr₁₆Fe₇₆B₈. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, vol. 296, pp. 138–147.
23. Zhang Y., Ma T., Jin J. et al. Effect of REFe₂ on microstructure and magnetic properties of Nd–Ce–Fe–B sintered magnets. *Acta Materialia*, 2017, vol. 128, pp. 22–30.
24. Sinnema S., Franse J.J.M., Radwanski R.J. et al. Magnetic measurements on R₂Fe₁₄B and R₂Co₁₄B compounds in high fields. *Journal de Physique*, 1985, vol. 46, pp. C6-301–C6-304.
25. Kakol Z., Kapusta C., Figiel H. The Nd contribution to the magnetocrystalline anisotropy of (Y_{1-x}Nd_x)₂Co₁₄B compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1988, vol. 75, pp. 141–148.

Информация об авторах

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

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

Пискорский Вадим Петрович, заместитель начальника лаборатории, д.т.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

Information about the authors

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

Ruslan A. Valeev, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), 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

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

Статья поступила в редакцию 08.12.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.12.2021.

The article was submitted 08.12.2021; approved and accepted for publication after reviewing 17.12.2021.

Научная статья

УДК 621.833: 621.852

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-118-130

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИОННО-МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ И НАВОДОРОЖИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ (обзор)

Часть 1. Исследование коррозионно-механического разрушения сталей

А.Б. Лаптев¹, Л.И. Закирова¹, О.А. Загорских¹, М.Р. Павлов¹

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

Аннотация. Рассмотрены основные стадии процесса разрушения металлических материалов при одновременном воздействии коррозионной среды и механических нагрузок. Приведены основные теории и практические результаты определения изменения механических и ресурсных характеристик материалов при воздействии коррозионной среды. Оценена применимость известных методик определения наводороживания и характеристик коррозионно-механического разрушения металлических материалов на примере сталей и алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: коррозионно-механическое разрушение, сероводородное растрескивание, наводороживание металла, водородная хрупкость, медленное растяжение, развитие трещины, коррозионная среда

Для цитирования: Лаптев А.Б., Закирова Л.И., Загорских О.А., Павлов М.Р. Методы исследования процессов коррозионно-механического разрушения и наводороживания металлов (обзор). Часть 1. Исследование коррозионно-механического разрушения сталей // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-118-130.

Scientific article

METHODS OF INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF CORROSION-MECHANICAL DESTRUCTION AND HYDROGENATION OF METALS (review)

Part 1. Investigation of corrosion-mechanical destruction of steels

A.B. Laptev¹, L.I. Zakirova¹, O.A. Zagorskikh¹, M.R. Pavlov¹

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

Abstract. Considers the main stages of the process of formation of protective passive films on steel in a hydrogen sulfide-containing environment and the destruction of metal materials under the simultaneous influence of a corrosive environment and mechanical loads. The main theories and practical results of determining changes in the mechanical characteristics of steel under the influence of a corrosive environment and mechanical loads are presented. The values of relative constriction, elongation, and tensile strength at slow stretching are accepted as the main criteria for the corrosion destruction of materials.

Keywords: corrosion-mechanical destruction, hydrogen sulfide cracking, metal hydrogenation, hydrogen brittleness, slow stretching, crack development, corrosive environment

For citation: Laptev A.B., Zakirova L.I., Zagorskikh O.A., Pavlov M.R. Methods of investigation of the processes of corrosion-mechanical destruction and hydrogenation of metals (Review). Part 1. Investigation of corrosion-mechanical destruction of steels. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-118-130.

Введение

В соответствии с п. 609 Авиационных правил АП-25, все агрегаты, узлы, детали и материалы воздушного судна должны быть проверены в условиях увлажнения. Под увлажнением поверхности понимается адсорбция атмосферной влаги и аэрозолей атмосферы. Атмосферная влага – в зависимости от региона, климата и развития промышленного и сельскохозяйственного производства – различается по составу примесей, например таких как углекислый газ, сероводород, диоксид серы, аммиак, ионы в частицах аэрозолей (сульфат-, хлорид-, карбонат-анионы и др.). Наличие примесей в атмосферном воздухе отличает степень воздействия увлажнения на материалы. На металлических материалы разрушающее действие оказывают кислотообразующие газы и анионы – возникает коррозия [1–4].

Достигнутые в настоящее время успехи в области определения параметров атмосферы и ее коррозионной агрессивности позволяют с достаточной степенью точности определять состав атмосферы, уровень климатических факторов (температуру, влажность, атмосферное давление, количество осадков, скорость и направление ветра) и концентрацию примесей в атмосферном воздухе. Разработаны основные принципы прогнозирования стойкости как металлических, так и неметаллических материалов в атмосферных условиях [5, 6].

Тем не менее воздействие атмосферы и климатических факторов на материалы, изделия и сложные технические системы с одновременным механическим воздействием не позволяют судить о возможном синергизме климатических факторов и эксплуатационных нагрузок. Для того чтобы учитывать одновременное воздействие, необходимо проведение комплексных испытаний с учетом варьирования значений климатических факторов и прикладываемых нагрузок.

Влияние внешней среды на прочность материалов является наиболее важной, но мало изученной проблемой механики разрушения твердых тел. Например, многообразны и сложны явления локального разрушения в вершине трещины, вызывающие докритическое развитие начальных трещин и замедленное разрушение конструкции. Основная задача теории заключается в обособлении отдельных механизмов локального разрушения и создании достаточно простых и надежных математических моделей.

Замечено, что прочность и деформируемость твердых тел зависят от той среды, в которой находится тело. Под влиянием внешней среды тело может становиться более пластичным или более хрупким, прочность его может уменьшаться или возрастать. Иногда достаточно микроскопических добавок некоторых веществ (например, поверхностно-активных) во внешнюю среду, чтобы существенно изменить прочность тела.

Изменение внешних условий наиболее существенно сказывается на процессах локального разрушения в вершине трещины. Поэтому зависимость скорости роста трещин от внешних параметров является наиболее чувствительной и точной характеристикой свойств системы «материал–среда».

Под воздействием коррозионной среды изменяется вязкость разрушения образца металла, значения которой в большинстве случаев повышаются при достаточно длительной продолжительности выдержки образца с уже имеющейся трещиной.

Однако коррозионная среда влияет не только на вязкость разрушения, но и на скорость роста трещины усталости. Это связано с рядом эффектов, происходящих только при воздействии на металл коррозионной среды, таких как рост трещин в металлах под действием водорода, адсорбционный эффект, а также развитие коррозионных трещин под действием двух основных механизмов – электрохимического растворения металла в вершине трещины вследствие изменения электродного потенциала поверхности и локального разрушения тонких хрупких пленок за счет деформации в процессе роста трещины.

При действии циклической нагрузки коррозионная среда зачастую не изменяет скорость роста усталостных трещин, в то время как при стационарном нагружении в аналогичных условиях воздействие среды оказывается существенным. Это объясняется тем, что механизм конечной пластической деформаций вблизи вершины трещины в таких случаях превалирует над специфическим механизмом локального разрушения при воздействии среды.

Процесс докритического разрушения под напряжением следует разбивать на два периода: инкубационный период (промежуток времени, в течение которого зарождается трещина или не растет начальная трещина) и период докритического роста трещины. В дальнейшем, как правило, рассматривается лишь последний период [7, 8].

Материалы и методы

Основными материалами воздушного судна являются алюминиевые, титановые, никелевые сплавы и коррозионностойкие стали. В последние годы прослеживается тенденция замены металлических материалов полимерными композиционными материалами на основе эпоксидных матриц и углеродных и стеклянных волокон, а также органопластиками. Тем не менее алюминиевые сплавы в течение многих лет использовались и еще достаточно долго будут использоваться в авиации. С учетом большого металлофонда алюминиевых сплавов в уже эксплуатируемой на протяжении многих лет технике все более актуальным становится вопрос стабильности механических характеристик алюминиевых сплавов при совместном действии нагрузок и коррозионных сред в виде атмосферных аэрозолей.

Анализ методов исследования коррозионного растрескивания металлов

Оценка работоспособности оборудования в условиях воздействия коррозионной среды осложняется широким разнообразием характера коррозионных поражений конструкций и скоростью их разрушения. Для контроля агрессивности сред и механизма коррозии конструкций, определения эффективности защиты, установления сроков осмотров и ремонтов, прогнозирования ресурса необходим постоянный мониторинг коррозии и характера коррозионного растрескивания [9].

Скорость коррозии металлов в составе изделия определяют по образцам-свидетелям гравиметрическим методом или методом поляризационного сопротивления с помощью коррозиметров. Уменьшение толщины стенок и появление расслаивающей коррозии оценивают ультразвуковым методом.

Процесс окклюзии водорода фиксируют специальными зондами [10].

Состояние конструкций оценивают акустико-эмиссионным методом во время периодических испытаний конструкций на прочность. Регулярно проводят техническое освидетельствование конструкций во время планово-предупредительных ремонтов. Состояние конструкций и их характеристики определяют механическими и металлографическими методами, а также с помощью измерения содержания водорода в поверхностных слоях металла, на вырезанных из данных конструкций натурных фрагментах.

Следует отметить, что некоторые из перечисленных методов контроля являются косвенными, не позволяющими установить зависимость между воздействующими факторами, скоростью коррозии и коррозионным растрескиванием. Так, на практике показания коррозиметров имеют большие погрешности. Контроль с помощью образцов под нагрузкой также имеет большие погрешности, так как при росте трещины происходит релаксация напряжений.

Наиболее полную информацию о состоянии металлических конструкций получают во время технического освидетельствования оборудования, а также при исследовании натурных элементов и образцов, вырезанных при ремонте.

Большинством исследователей разработаны методы определения стойкости металлов к коррозионному растрескиванию, которые адаптированы для специфического применения металла по типу детали, особенностям механической нагрузки и виду коррозионной среды. Используются также экспрессные методы испытаний, в которых увеличиваются как нагрузки, так и состав наиболее коррозионно-активных частиц. Однако значительное ужесточение режимов испытаний не допускается, так как это приводит к отбраковке металла. Часто при определении параметров коррозионного растрескивания используются нагрузки с постоянными значениями или деформации с достаточно низкой скоростью – менее 10^{-5} с^{-1} , так называемое медленное растяжение [11–22].

Научно-технический литературный поиск [23–28] позволил ранжировать различные методы испытаний на коррозионное растрескивание (см. таблицу) [29].

Методы испытаний на коррозионное растрескивание

Параметры сравнения	Модификация параметра	Процент использования
Образцы	Цилиндрический	48,3
	Плоский	35,5
	Натурный	9,7
	U-образный	6,5
Коррозионные среды	3 %-ный NaCl + H ₂ S	45,1
	Среда NACE	19,4
	Реальная среда + H ₂ S	19,4
	H ₂ O + H ₂ S	16,1
Способы нагружения	Стационарная нагрузка	48,3
	Стационарная деформация	35,9
	Динамический изгиб	9,7
	Динамическое растяжение	6,1
Критерий оценки	Среднее время до разрушения	51,6
	Величина пороговых напряжений	16,1
	Изменение механических характеристик	16,1
	Время до разрушения 50 % образцов	9,7
	Время до появления первой трещины	6,5

Показано, что коррозионное растрескивание свойственно многим техническим материалам. Например, приморская атмосфера и морская вода являются агрессивными и вызывают коррозионное растрескивание таких важных материалов, как нержавеющая сталь, сплавы на основе алюминия и магния.

База проведения испытаний варьируется от 30 мин до 3000 ч, но наибольшее количество исследований проводится на базе 720 ч (16,1 %) при стационарной нагрузке с условием доведения образца до разрушения.

Наиболее распространены методики определения сопротивления коррозионному растрескиванию: МСКР-01-85 и NACE TM-01-77 [30, 31].

Для определения склонности материалов к коррозионному растрескиванию всегда желательно проводить экспресс-испытания. Ускорение процесса достигается повышением агрессивности коррозионной среды и применением образцов с надрезом или заранее наведенной трещиной [32]. Необходимо отметить, что в этом случае исключается время зарождения микротрещин и образования магистральной трещины – это 80 % всей базы испытаний [33].

Протекающее во времени коррозионное разрушение (случай межкристаллитного разрушения) наступает тогда, когда уровень хрупкой межкристаллитной прочности снижается до уровня действующего растягивающего напряжения. В этом виде разрушения можно выделить две стадии: стадия зарождения трещин в микроскопической области и стадия дальнейшего ее «прорастания» до такой глубины, при которой наступает мгновенное разрушение образца. Для определения коэффициента интенсивности

напряжений специально изготовленные образцы в виде консольной балки из стали 30ХГСН12А испытывали в 3,5 %-ном растворе хлорида натрия (NaCl) при скорости прогиба балки 2,3 мкм/с и стационарной нагрузке. Полученные значения при стандартных ($11,96 \text{ МПа} \sqrt{\text{м}}$) и ускоренных ($11,69 \text{ МПа} \sqrt{\text{м}}$) [34] испытаниях близки, что свидетельствует о перспективности применения коррозионных испытаний при медленном растяжении для экспресс-оценки величины коэффициента интенсивности напряжений.

Для определения влияния температуры отпуска на сопротивление коррозионному растрескиванию стали марки API C-90 проводили испытания согласно методике NACE TM 01-77 при скорости деформирования образцов $3 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ [35]. Установлена линейная зависимость величины пороговых напряжений, полученных при постоянной нагрузке, от приведенных значений относительного сужения образцов после медленного растяжения. Данная зависимость используется при определении стойкости материалов к коррозионному растрескиванию [36, 37], тестировании лакокрасочных и металлических покрытий [38, 39], а также ингибиторов [40, 41].

Скорость деформации при экспресс-испытании материалов на медленное растяжение

При медленном растяжении основными характеристиками являются: относительные сужение [42–44] и удлинение образца [45, 46], предел прочности и работа коррозионно-механического разрушения [47–49].

При медленном растяжении подвижный захват растягивает образец длиной l_0 при скорости деформации $\varepsilon' = V/l_0$. В работе [50] принято, что скорость перемещения активного захвата разрывной машины должна меняться во время испытаний (τ):

$$V = (\varepsilon' \cdot l_0) / (1 - \tau \cdot \varepsilon'), \quad (1)$$

где постоянная величина ε' не соответствует действительной деформации образца при испытаниях на коррозионное растрескивание.

Исследованиями [51] установлено, что при коррозионном растрескивании в стадии упругой деформации скорость деформации постоянна, а при стадии пластического разрушения скорость неравномерна. Начальная пластическая деформация затрагивает локальный отрезок длины образца, где уменьшается сечение образца. Показано, что металл локального участка упрочняется и деформация перемещается на другие локальные отрезки. Данный процесс непрерывен, поэтому деформацию принимают равномерной по всему образцу [52]. Кроме того, скорость пластической деформации металла с трещиной определить невозможно из-за локализации деформаций в месте разрушения – трещины. Поэтому в работе [52] при описании результатов экспериментальных исследований не указано на необходимость разделения испытаний с постоянной скоростью удлинения и при постоянной скорости деформации образца.

При испытаниях на медленное растяжение достигается равновесие между скоростями механических процессов, способствующих вязкому разрушению, и коррозионных процессов, вызывающих хрупкое коррозионное растрескивание. В случае высоких скоростей деформирования вязкое разрушение образца произойдет прежде, чем коррозионные процессы окажут необходимое воздействие; при избыточно медленной скорости деформирования скорость возобновления защитных пленок превалирует и замедляет процесс коррозионного растрескивания [53]. Поэтому одним из основных параметров испытаний является величина оптимальной скорости деформирования, обеспечивающая соответствие типа разрушения испытываемого материала типу разрушения его в условиях эксплуатации. В большинстве работ при испытаниях на коррозионное растрескивание оптимальной скоростью деформирования считается 10^{-5} – 10^{-7} с^{-1} .

Исследование процесса коррозионного растрескивания и влияния на него скорости деформирования сталей проводится в сероводородсодержащей среде NACE, содержащей 5 %-ный раствор хлористого натрия с добавлением 0,5 %-ной уксусной кислоты, насыщенный сероводородом до концентрации 3 г/л с $\text{pH} = 3,1$ при температуре 293 ± 3 К [54]. Свойства материалов оценивали приведенной величиной относительного сужения образцов: $K_Y = \psi_c / \psi$, где ψ_c , ψ – соответственно относительные сужения образцов после испытаний в коррозионной среде и на воздухе по ГОСТ 1497–84.

Испытания при скорости деформирования $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, рекомендуемой ГОСТ 1497–84 при механических испытаниях, проводили на стандартной испытательной машине Р-5. Продолжительность испытаний образцов до их разрушения при такой скорости деформирования сокращается до 5 мин. Пластические свойства сталей сохраняются на достаточно высоком уровне – при разрушении образцов в месте разрушения образуется шейка с вязким ямочным изломом. Это свидетельствует о том, что при скоростях деформирования $\varepsilon' > 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ коррозионная среда не успевает оказать существенного влияния на свойства металла и охрупчивания не происходит, что и отмечено в ряде работ [55–59]. Следовательно, испытания при стандартных скоростях деформирования непригодны для экспресс-оценки коррозионно-механических свойств сталей и сварных соединений.

Существенное изменение пластических свойств сталей наблюдается в диапазоне скоростей деформирования от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. При снижении скорости деформирования до $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ разрушение сталей имеет более хрупкий характер, доля вязкой составляющей уменьшается.

При скоростях деформирования $< 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ образцы имеют квазихрупкий кристаллический излом ($\psi < 15\%$) с наличием вторичных трещин, характерных для коррозионного растрескивания. Механизм разрушения, определяющий коррозионное растрескивание, основан на охрупчивании водородом стали, поэтому характерной особенностью разрушения при коррозионном растрескивании является квазихрупкий интеркол. Аналогичный характер разрушения имеет место после испытаний в H_2S при постоянной нагрузке, что свидетельствует об идентичности двух методов.

Зависимости между параметрами определяли методом наименьших квадратов [60–63]. Получена функция K второго порядка, которая обеспечила точность приближения δ , равную 5 %:

$$K = \frac{\ln \varepsilon' \cdot 10^6 + B}{-A \cdot (\ln \varepsilon' \cdot 10^6)^2} + C, \quad (2)$$

где A , B и C – постоянные величины, зависящие от испытываемого материала, численные значения которых соответственно: 0,130; 5,315; 22,91 – для стали 20; 0,420; 8,161; 44,35 – для стали 25 и 0,768; 4,553; 66,96 – для стали 40Х.

Анализ вида зависимости (2) в интервале значений ε' от 10^{-1} до 10^{-6} с^{-1} показал, что при $\varepsilon' < 2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ кривая асимптотически приближается к горизонтالي. Полученные результаты испытаний с учетом анализа научно-технических литературных данных позволили рекомендовать при экспрессных испытаниях трубных сталей в сероводородсодержащей среде скорость относительной деформации образцов $2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ [64–68]. При этом необходимо учитывать, что в процессе испытаний образец деформируется не только на расчетной длине l_0 , а на всей длине l с сечением, тогда скорость относительной деформации составит

$$\varepsilon' = \left(\frac{\Delta l}{l} \right) \cdot \left(\frac{1}{t} \right) [\text{с}^{-1}], \quad (3)$$

где t – время испытания, с.

Скорость деформирования образца, т. е. скорость движения подвижного захвата разрывной машины, V определяется из соотношения

$$V = \frac{\Delta l}{t} = \varepsilon' \cdot l, \text{ так как } t = \Delta l / (l \cdot \varepsilon), \quad (4)$$

тогда:

– для цилиндрического образца (тип IV по ГОСТ 1497–84) при $l = 3,6 \cdot 10^{-2}$ м:

$$V = 3,6 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-6} = 7,2 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}; \quad (5)$$

– для плоского образца (тип I по ГОСТ 1497–84) при $l = 6,3 \cdot 10^{-2}$ м:

$$V = 6,8 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-6} = 1,36 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}. \quad (6)$$

Заключения

Анализ научно-технических публикаций подтверждает все более широкое внедрение метода ускоренных испытаний с медленным растяжением образцов. Преимущество метода – сокращение инкубационного периода роста трещины и возможность быстрого получения однозначных сведений о склонности материалов к коррозионному растрескиванию и об эффективности мероприятий по защите от коррозии в условиях, когда традиционные методы испытаний не дают необходимой информации либо требуют много времени.

При испытаниях с медленным растяжением достигается равновероятное влияние механических процессов, вызывающих вязкое разрушение, и коррозионных процессов, ведущих к хрупкому коррозионному растрескиванию.

При высоких скоростях растяжения (в условиях воздействия агрессивных коррозионных сред) вязкое разрушение образцов наступает прежде, чем коррозионные процессы окажут необходимое воздействие. При слишком малых скоростях растяжения на поверхности испытываемого материала образуются защитные пленки (происходит процесс пассивации), замедляющие процесс коррозионного растрескивания и существенно увеличивающие время до разрушения образцов. Значения скорости растяжения должны соответствовать реальным условиям и обеспечивать соответствие типа разрушения испытываемого материала в эксперименте на образцах типу разрушения реальных конструкций в условиях эксплуатации.

В большинстве систем коррозионное растрескивание происходит при скоростях деформации порядка 10^{-5} – 10^{-7} с⁻¹. С учетом этого исследовано влияние скорости растяжения на коррозионное поведение сталей в сероводородсодержащей среде.

В качестве основных критериев коррозионного растрескивания материалов можно принять значения относительных сужения и удлинения, предела прочности или работы коррозионного разрушения при испытании образцов. Влияние наводороживания на пластические свойства сталей отражается обобщенным показателем сопротивления материалов коррозионному растрескиванию.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В., Прагер С.М. Структура и свойства синтезированных методом селективного лазерного сплавления сплавов ЭП648 и ВЖ159 после имитационных отжигов // *Материаловедение*. 2020. № 6. С. 3–10.
2. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2–6.
3. Kablov E.N., Erofeev V.T., Dergunova A.V., Deraeva E.V., Svetlov D.A. Influence of environmental factors on the processes of biodegradation of vinylester composites // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. P. 012029.
4. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Куршев Е.В., Горяшник Ю.С. Особенности биодеструкции термопластов на основе полиэфиров в различных климатических зонах // *Труды ВИАМ*. 2019. № 7 (79). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-84-91.

5. Гецов Л.Б., Лаптев А.Б., Пузанов А.И., Баландина М.Ю., Добина Н.И. Прочность порошкового материала для дисков ГТД в условиях агрессивного действия смеси хлоридов и сульфатов натрия // *Авиационная техника*. 2019. № 12. С. 14–25.
6. Гутман Э.М. *Механохимия металлов и защита от коррозии*. М.: Металлургия, 1974. 232 с.
7. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Причины зависимости механических характеристик трещиностойкости материала от размеров образца // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3 (52). С. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-56-64.
8. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Образование новых поверхностей в твердом теле на стадиях упругой и пластической деформаций, начала и развития разрушений // *Труды ВИАМ*. 2018. № 2 (62). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-12-12.
9. Кушнарченко В.М., Гринцов А.С., Оболенцев Н.В. Контроль взаимодействия металла с рабочей средой ОГКМ. М.: ВНИИЭгазпром, 1989. 49 с.
10. Способ определения концентрации диффузионно-подвижного водорода в металле конструкции: а.с. 1193562 СССР; заявл. 26.03.83; опубл. 21.11.85.
11. Способ оценки коррозионной стойкости материалов: а.с. 1027585 СССР; заявл. 14.06.82; опубл. 07.07.83.
12. Коваль В.П. Влияние сероводорода и низких температур на склонность к коррозионно-механическому разрушению углеродистых сталей // *Защита металлов*. 1979. № 1. С. 87–89.
13. Копей Б.В. Влияние сероводородсодержащих нефти на коррозионно-механическое разрушение конструкционных сталей // *Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности*. 1983. № 10. С. 2–3.
14. Расчеты и испытания на прочность. Методы испытаний на склонность к коррозионному растрескиванию сталей и сплавов в жидких средах: методические рекомендации 185–86. М.: ВНИИНМАШ, 1986. 51 с.
15. Стефанова С., Рачев Х. Справочник по коррозии / под ред. Н.И. Исаева. М.: Мир, 1982. 519 с.
16. Фот А.П. Разработка комплекса экспериментального оборудования и методик коррозионно-механических испытаний: дис. ... д-ра техн. наук. Курган: Курганск. гос. ун-т, 1998. 460 с.
17. Poperling R., Schwenk W. Wasserstoff – induzierte spannungs Korrosion von Stählen durch dynamisch plastische Beanspruchung in Promotor freien Electrolytlosungen // *Werkstoffe und Korrosion*. 1985. No. 9. P. 389–400.
18. Riecke E., Johnen B. Wasserstoffinduzierende Spannungs-Korrosion in unverzinkten und verringerten Baustählen // *Werkstoffe und Korrosion*. 1986. Bd. 37. No. 6. S. 310–317.
19. Roogen D., Bulischek T.S. Stress corrosion cracking of alloy 600 using the constant strain rate test // *Corrosion*. 1981. Vol. 37. No. 10. P. 597–607.
20. Scully J.C. Mechanism of dissolution controlled cracking // *Corrosion Science*. 1978. Vol. 12. No. 6. P. 290–300.
21. Shreir L.L. Vebersicht der. electrochemischen Mothoden zur Unersuchung von Wasser Stevtsveprue-dung ung Spannungsrissskorrosion // *Werstoffe und Korrosion*. 1970. Bd. 21. No. 5, 8. S. 613–629.
22. Weeks I.R., Vyas B., Isaacs H.S. Environmental factors influencing stress corrosion cracing in boiling water reactor // *Corrosion Science*. 1985. Vol. 5. No. 8. P. 757–768.
23. Икеда А. Разработка высокопрочных трубных изделий для нефтегазового промысла, обладающих высокой стойкостью к сульфидно-коррозионному растрескиванию под напряжением. Токио: Сумитомо металл индастриз ЛТД, 1978. 57 с.
24. Стеклов О.И. Стойкость материалов и конструкций к коррозии под напряжением. М.: Машиностроение, 1990. 384 с.
25. Bohni H. Wasserstoffversprodnung bei Spannstaehlen // *Wersoffe und Korrosion*. 1975. No. 3. S. 199–207.
26. Nakasaws K., Fukutomi M., Kawabe Y. Effect of ion – plated aluminium coating on hydrogen embrettlement of ultrahigh strenght maraging stell // *Tetsu to hagane*. 1982. Vol. 46. No. 112. P. 1163–1167.
27. Nenck F., de Long. Evaluation of the Constant Strain Rate Test Method for Testing Stress Corrosion Cracking in Aluminium Alloys // *Corrosion*. 1978. Vol. 34. No. 1. P. 32–36.
28. Page R.A. Stress corrosion of 1–182 weld meld metal in high temperature water – the effect of a carbon steel couple // *Corrosion*. 1985. Vol. 41. No. 6. P. 338–341.

29. Ракова Т.М., Козлова А.А., Нефедов Н.И., Лаптев А.Б. Исследование влияния неорганических ингибиторов коррозии на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей // Труды ВИАМ. 2017. № 6 (54). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-12-12.
30. Штремель М.А. О единстве в многообразных процессах усталости // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 6. С. 1–12.
31. Дьяков В.Г., Медведева М.Л., Степанов И.А., Филиновский В.Ю. Методика испытания сталей на стойкость против сероводородного коррозионного растрескивания // Химическое и нефтяное машиностроение. 1986. № 12. С. 19–20.
32. NACE Standards TM-01-77. Test Method. Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking at Ambient Temperature Approved. Houston: NACE Standards, 1977. P. 1–8.
33. Parkins R.N. Methods de ensayo de la corrosion bajo tension // Revista de Metalurgia. 1972. Vol. 8. No. 1. P. 117–132.
34. Перунов Б.В., Кушнарченко В.М., Пауль А.И. Качество и надежность сварных соединений трубопроводов, транспортирующих сероводородсодержащие продукты // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1980. № 6. С. 19–21.
35. Difon W., Huiying P. Slow loading rate fracture mechanics method for stress corrosion test // International Congress Metals Corrosion (Toronto, June 3, 1984). Ottawa, 1984. Vol. 3. P. 573–577.
36. Hoey G.R., Revie R.W., Pamsingh R.R. Comparison of the slow strain rate technique and the NACE TM 01-77 tensile test for determining sulfide stress cracking resistance // Materials Performance. 1987. Vol. 26. No. 10. P. 42–45.
37. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Площадь свободной поверхности как критерий хрупкого разрушения // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 69–79. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-69-79.
38. Alcantar-Modragón N., García-García V., Reyes-Calderón F., Villalobos-Brito J.C., Vergara-Hernández H.J. Study of cracking susceptibility in similar and dissimilar welds between carbon steel and austenitic stainless steel through finger test and FE numerical model // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2021. Vol. 116. No. 7–8. P. 2661–2686.
39. Bulischek T.S., Van Rooyen D. Stress corrosion cracking of alloy 600 using the constant strain rate test // Corrosion. 1981. No. 10 (37). P. 597–607.
40. Кушнарченко В.М., Ильичев П.Л., Письменюк С.П., Уханов В.С. Защитные свойства покрытия из нитрида титана в сероводородсодержащих средах // Защита металлов. 1986. № 5. С. 811–813.
41. Moneuron K., Seferien D. Contribution à l'étude de l'influence de l'hydrogène sur la résilience du métal déposé soudage électrique à l'arc avec électrodes entrebâchées // Soudage et Techniques Commerces. 1959. No. 11. P. 183–189.
42. Шейн А.Б., Петухов И.В. Водородное охрупчивание деформируемой высокоуглеродистой стали и эффективность ингибиторной защиты // Защита металлов. 1985. № 4. С. 628–631.
43. Frignani A., Trabanelli G., Zucci F. The use of slow Strain Rate technique for studying stress corrosion cracking inhibitions // Corrosion Science. 1984. No. 11. P. 917–927.
44. ГОСТ 9.901-1.1–89. Металлы и сплавы. Общие требования к методам испытаний на коррозионное растрескивание. М.: Изд-во стандартов, 1989. 11 с.
45. Hinton B.R., Procton R.M. The effect of Strain – rate and cathodic potential on the tensile ductility of X-65 pipeline steel // Corrosion Science. 1983. No. 2. P. 101–123.
46. Lawley D.N. The estimation of factor loadings by the method of maximum likelihood // Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, Section AA. 1940. P. 64–82. URL: <http://acronymsandslang.com/definition/5917093/PROC+R+SOC+EDINB+A-meaning.html> (дата обращения: 12.03.2022).
47. Rajasekaran R., Lakshminarayanan A.K. Probing the stress corrosion cracking resistance of laser beam welded AISI 316LN austenitic stainless steel // Journal of Mechanical Engineering Science. Part C. 2021. Vol. 235 (17). P. 3299–3317.
48. Turn I.E., Wilde B.E., Troiano C.A. On the Sulfide Stress Cracking of line pipe steels // Corrosion. 1983. Vol. 39. No. 9. P. 364–370.
49. Вахромеев А.М. Определение циклической долговечности материалов и конструкций транспортных средств: метод. указания. М.: МАДИ, 2015. 64 с.
50. ГОСТ 6032–2017. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы испытаний на стойкость к межкристаллитной коррозии. М.: Изд-во стандартов, 2018. 75 с.

51. Малкин В.И. Экспрессный метод оценки склонности стали к водородному охрупчиванию // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1984. Т. 50. № 3. С. 26–29.
52. Kasahara K., Haruhiko A. Effect of Cathodic Protection Conditions on the Stress Corrosion Cracking of Line Pipe Steels // Teysu to hagane, Iron and Steel Inst. 1983. Vol. 69. No. 14. P. 1630–1637.
53. Кадырбеков Б.А. Методы оценки склонности сталей к коррозионному растрескиванию // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1986. Т. 52. № 8. С. 65–68.
54. Андрейкин А.Е., Панасюк В.В. Механика водородного охрупчивания металлов и расчет элементов конструкций на прочность. Львов: АН УССР; Физ.-мех. ин-т, 1987. 50 с.
55. Гриневич А.В., Луценко А.Н., Каримова С.А. Долговечность изделий и коррозионная усталость конструкционных материалов // Вопросы материаловедения. 2013. № 1 (73). С. 220–229.
56. NACE TM0177 – Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments. Houston: NACE Standards, 2006. P. 1–38.
57. Лаптев А.Б. Ингибиторы на основе ацеталей и их производных для защиты сталей от коррозионно-механического разрушения: дис. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимский гос. нефтяной техн. ун-т, 1995. 125 с.
58. Кришталл М.А. Механизм диффузии в железных сплавах. М.: Metallurgy, 1972. 400 с.
59. Левина И.Н. Влияние водорода и скорости деформации на характер разрушения стали 12X18H10T. М.: ВИНТИ, 1983. 5 с.
60. Ebtehai K., Hardie D., Parkins R.N. The Stress Corrosion and preexposure embrittlement of Titanium in Metanolic Solutions of hydrochloric acid // Corrosion Science. 1985. No. 6. P. 415–429.
61. Адлер Ю.П., Грановский М.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1971. 357 с.
62. ГОСТ 8.207–76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. М.: Изд-во стандартов, 1976. 34 с.
63. Катковнин В.Я. Непараметрическая идентификация и сглаживание данных. М.: Наука, 1985. 335 с.
64. Поллард Д. Справочник по вычислительным методам статистики. М.: Финансы и статистика, 1982. 344 с.
65. Кушнарченко В.М., Стеклов О.И., Гутман Э.М. и др. Метод испытаний на коррозионное растрескивание с постоянной скоростью деформирования: Р 50-54-37-88. М.: ВНИИНМАШ, 1988. 20 с.
66. Кушнарченко В.М., Фот А.П., Уханов В.С. Ускоренные испытания материалов на коррозионное растрескивание // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Конструктивно-технологические методы повышения надежности и их стандартизация». Тула: ТПИ, 1988. С. 100.
67. Кушнарченко В.М., Климов М.И., Уханов В.С. К методам оценки сопротивления материалов коррозионному растрескиванию // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1989. № 10. С. 59–62.
68. Драйпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. М.: Статистика, 1973. 260 с.

References

1. Kablov E.N., Evgenov A.G., Mazalov I.S., Shurtakov S.V., Zaitsev D.V., Prager S.M. Structure and properties of EP648 and VZh159 alloys synthesized by selective laser melting after simulation annealing. *Materialovedenie*, 2020, no. 6, pp. 3–10.
2. Kablov E.N. Present and future of additive technologies. *Metally Evrazii*, 2017, no. 1, pp. 2–6.
3. Kablov E.N., Erofeev V.T., Dergunova A.V., Deraeva E.V., Svetlov D.A. Influence of environmental factors on the processes of biodegradation of vinylester composites. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, pp. 012029.
4. Laptev A.B., Nikolaev E.V., Kurshev E.V., Goryashnik Yu.S. Features of biodegradation of thermoplastics based on polyesters in different climatic zones. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 2, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-84-91.
5. Getsov L.B., Laptev A.B., Puzanov A.I., Balandina M.Yu., Dobina N.I. Strength of powder material for GTE disks under the aggressive action of a mixture of sodium chlorides and sulfates. *Aviatsionnaya tekhnika*, 2019, no. 12, pp. 14–25.
6. Gutman E.M. *Mechanochemistry of metals and corrosion protection*. Moscow: Metallurgiya, 1974, 232 p.

7. Erasov V.S., Oreshko E.I. Reasons for dependence of mechanical characteristics of material fracture resistance on sample sizes. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-56-64.
8. Erasov V.S., Oreshko E.I., Lutsenko A.N. Formation of new surfaces in a firm body at stages of elastic and plastic deformations, the beginning and destruction development. *Trudy VIAM*, 2018, no. 2, paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 4, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-12-12.
9. Kushnarenko V.M., Grintsov A.S., Obolentsev N.V. *Control of the interaction of metal with the working environment of the OGCF*. Moscow: VNIIEgazprom, 1989. 49 p.
10. *Method for determining the concentration of diffusion-mobile hydrogen in the metal of the structure*: certificate of authorship 1193562 USSR; filed 26.03.83; publ. 21.11.85.
11. *Method for assessing the corrosion resistance of materials*: certificate of authorship 1027585 USSR; filed 14.06.82; publ. 07.07.83.
12. Koval V.P. Influence of hydrogen sulfide and low temperatures on the tendency to corrosion-mechanical destruction of carbon steels. *Zashchita metallov*, 1979, no. 1, pp. 87–89.
13. Kopey B.V. Influence of hydrogen sulfide-containing oils on corrosion-mechanical destruction of structural steels. *Korroziya i zashchita v neftegazovoy promyshlennosti*, 1983, no. 10, pp. 2–3.
14. *Calculations and strength tests. Test methods for the tendency to corrosion cracking of steels and alloys in liquid media*: guidelines 185–86. Moscow: VNIINMASH, 1986, 51 p.
15. Stefanova S., Rachev X. *Handbook of corrosion*. Ed. N.I. Isaev. Moscow: Mir, 1982, 519 p.
16. Fot A.P. *Development of a complex of experimental equipment and methods of corrosion-mechanical testing*: thesis, Dr. Sc. (Tech.). Kurgan: Kurgan State University, 1998, 460 p.
17. Poperling R., Schwenk W. Wasserstoff – induzierte spannungs Korrosion von Stählen durch dynamisch plastische Beanspruchung in Promotor freien Electrolytlosungen. *Werkstoffe und Korrosion*, 1985, no. 9, pp. 389–400.
18. Riecke E., Johnen B. Wasserstoffinduzierende Spannungs-Korrosion in unverzinkten und verringerten Baustählen. *Werkstoffe und Korrosion*, 1986, bd. 37, no. 6, pp. 310–317.
19. Roogen D., Bulischek T.S. Stress corrosion cracking of alloy 600 using the constant strain rate test. *Corrosion*, 1981, vol. 37, no. 10, pp. 597–607.
20. Scully J.C. Mechanism of dissolution controlled cracking. *Corrosion Science*, 1978, vol. 12, no. 6, pp. 290–300.
21. Shreir L.L. Vebersicht der. electrochemischen Mothoden zur Unersuchung von Wasser Stevtsvepruedung und Spannungsrisskorrosion. *Werstoffe und Korrosion*, 1970, bd. 21, no. 5, 8, pp. 613–629.
22. Weeks I.R., Vyas B., Isaacs H.S. Environmental factors influencing stress corrosion cracing in boiling water reactor. *Corrosion Science*, 1985, vol. 5, no. 8, pp. 757–768.
23. Ikeda A. *Development of high-strength tubular products for the oil and gas industry with high resistance to sulfide stress corrosion cracking*. Tokyo: Sumitomo Metal Industries Ltd, 1978, 57 p.
24. Steklov O.I. *Stress corrosion resistance of materials and structures*. Moscow: Mashinostroenie, 1990, 384 p.
25. Bohni H. Wasserstoffversprodung bei Spannstaehlen. *Wersoffe und Korrosion*, 1975, no. 3, pp. 199–207.
26. Nakasaws K., Fukutomi M., Kawabe Y. Effect of ion – plated aluminium coationg on hydrogen embrettlement of ultrahigh strenght maraging stell. *Tetsu to hagane*, 1982, vol. 46, no. 112, pp. 1163–1167.
27. Nenck F., de Long. Evaluation of the Constant Strain Rate Test Method for Testing Stress Corrosion Cracking in Aluminium Alloys. *Corrosion*, 1978, vol. 34, no. 1, pp. 32–36.
28. Page R.A. Stress corrosion of 1–182 weld meld metal in high temperature water – the effect of a carbon steel couple. *Corrosion*, 1985, vol. 41, no. 6, pp. 338–341.
29. Rakova T.M., Kozlova A.A., Nefedov N.I., Laptev A.B. The study of influence organic and inorganic corrosion inhibitors on the stress-corrosion cracking high-strength steels. *Trudy VIAM*, 2017, no. 6 (54), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 2, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-12-12.
30. Shtremel M.A. On unity in diverse fatigue processes. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, 2011, no. 6, pp. 1–12.

31. Dyakov V.G., Medvedeva M.L., Stepanov I.A., Filinovskiy V.Yu. Method of testing steels for resistance to hydrogen sulfide corrosion cracking. *Khimicheskoye i neftyanoye mashinostroyeniye*, 1986, no. 12, pp. 19–20.
32. NACE Standards TM-01-77. *Test Method. Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking at Ambient Temperature Approved*. Houston: NACE Standards, 1977, pp. 1–8.
33. Parkins R.N. Methods de ensayo de la corrosion bajo tension. *Revista de Metalurgia*, 1972, vol. 8, no. 1, pp. 117–132.
34. Perunov B.V., Kushnarenko V.M., Paul A.I. Quality and reliability of welded joints in pipelines transporting hydrogen sulfide-containing products. *Korroziya i zashchita v neftegazovoy promyshlennosti*, 1980, no. 6, pp. 19–21.
35. Difon W., Huiying P. Slow loading rate fracture mechanics method for stress corrosion test. *International Congress Metals Corrosion* (Toronto, June 3, 1984). Ottawa, 1984, vol. 3, pp. 573–577.
36. Hoey G.R., Revie R.W., Pamsingh R.R. Comparison of the slow strain rate technique and the NACE TM 01-77 tensile test for determining sulfide stress cracking resistance. *Materials Performance*, 1987, vol. 26, no. 10, pp. 42–45.
37. Erasov V.S., Oreshko E.I., Lucenko A.N. Area of a free surface as criterion of brittle fracture. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 69–79. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-69-79.
38. Alcantar-Modragón N., García-García V., Reyes-Calderón F., Villalobos-Brito J.C., Vergara-Hernández H.J. Study of cracking susceptibility in similar and dissimilar welds between carbon steel and austenitic stainless steel through finger test and FE numerical model. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2021, vol. 116, no. 7–8, pp. 2661–2686.
39. Bulischek T.S., Van Rooyen D. Stress corrosion cracking of alloy 600 using the constant strain rate test. *Corrosion*, 1981, no. 10 (37), pp. 597–607.
40. Kushnarenko V.M., Ilyichev P.L., Pismenyuk S.P., Ukhanov B.C. Protective properties of titanium nitride coating in hydrogen sulfide-containing environments. *Zashchita metallov*, 1986, no. 5, pp. 811–813.
41. Moneuron K., Seferien D. Contribution à l'étude de l'influence de l'hydrogène sur la résilience du métal de soudage électrique à l'arc avec électrodes enrobées. *Soudage et Techniques Commerces*, 1959, no. 11, pp. 183–189.
42. Shein A.B., Petukhov I.V. Hydrogen embrittlement of deformable high-carbon steel and the effectiveness of inhibitor protection. *Zashchita metallov*, 1985, no. 4, pp. 628–631.
43. Frignani A., Trabanelli G., Zucci F. The use of slow Strain Rate technique for studying stress corrosion cracking inhibitions. *Corrosion Science*, 1984, no. 11, pp. 917–927.
44. State Standard 9.90-1.1–89. *Metals and alloys. General requirements for test methods for corrosion cracking*. Moscow: Publishing house of standards, 1989, 11 p.
45. Hinton B.R., Procton R.M. The effect of Strain – rate and cathodic potential on the tensile ductility of X-65 pipeline steel. *Corrosion Science*, 1983, no. 2, pp. 101–123.
46. Lawley D.N. The estimation of factor loadings by the method of maximum likelihood. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, Section AA*. 1940, pp. 64–82. Available at: <http://acronymsandslang.com/definition/5917093/PROC+R+SOC+EDINB+A-meaning.html> (accessed: March 12, 2022).
47. Rajasekaran R., Lakshminarayanan A.K. Probing the stress corrosion cracking resistance of laser beam welded AISI 316LN austenitic stainless steel. *Journal of Mechanical Engineering Science, Part C*. 2021, vol. 235 (17), pp. 3299–3317.
48. Turn I.E., Wilde B.E., Troiano C.A. On the Sulfide Stress Cracking of line pipe steels. *Corrosion*, 1983, vol. 39, no. 9, pp. 364–370.
49. Vakhromeev A.M. *Determination of the cyclic durability of materials and structures of vehicles: instructions*. Moscow: MADI, 2015. 64 p.
50. State Standard 6032–2017. *Steels and alloys are corrosion resistant. Test methods for resistance to intergranular corrosion*. Moscow: Publishing house of standards, 2018, 75 p.
51. Malkin V.I. Express method for assessing the propensity of steel to hydrogen embrittlement. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 1984, vol. 50, no. 3, pp. 26–29.
52. Xasahara K., Haruhiko A. Effect of Cathodic Protection Conditions on the Stress Corrosion Cracking of Line Pipe Steels. *Teysu to hagane, Iron and Steel Inst.*, 1983, vol. 69, no. 14, pp. 1630–1637.

53. Kadyrbekov B.A. Methods for assessing the tendency of steels to stress corrosion cracking. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 1986, vol. 52, no. 8, pp. 65–68.
54. Andreikin A.E., Panasyuk V.V. *Mechanics of hydrogen embrittlement of metals and calculation of structural elements for strength*. Lvov: AN UkrSSR, Physical and mechanical university, 1987. 50 p.
55. Grinevich A.V., Lutsenko A.N., Karimova S.A. Durability of products and corrosion fatigue of structural materials. *Voprosy materialovedeniya*, 2013, no. 1 (73). pp. 220–229.
56. *NACE TM0177 – Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments*. Houston: NACE Standards, 2006, pp. 1–38.
57. Laptev A.B. *Inhibitors based on acetals and their derivatives for the protection of steels from corrosion-mechanical destruction*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Ufa: Ufa State University Oil Tech. University, 1995. 125 c.
58. Krishtal M.A. *Mechanism of diffusion in iron alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1972. 400 p.
59. Levina I.N. *Influence of hydrogen and strain rate on the nature of fracture of steel 12Kh18N10T*. Moscow: VINITI, 1983, 5 p.
60. Ebtehai K., Hardie D., Parkins R.N. The Stress Corrosion and preexposure embrittlement of Titanium in Metanolic Solutions of hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 1985, no. 6, pp. 415–429.
61. Adler Yu.P., Granovsky M.V. *Planning an experiment in the search for optimal conditions*. Moscow: Nauka, 1971. 357 p.
62. State Standard 8.207–76. *Direct measurements with multiple observations. Methods for processing the results of observations*. Moscow: Publishing house of standards, 1976, 34 p.
63. Katkovnin V.Ya. *Nonparametric identification and data smoothing*. Moscow: Nauka, 1985. 335 p.
64. Pollard D. *Handbook of Computational Methods of Statistics*. Moscow: Finance and statistics, 1982. 344 p.
65. Kushnarenko V.M., Steklov O.I., Gutman E.M. et al. *Test method for corrosion cracking with a constant strain rate*: R 50-54-37-88. Moscow: VNIINMASH, 1988, 20 p.
66. Kushnarenko V.M., Fot A.P., Ukhonov B.C. Accelerated testing of materials for corrosion cracking. *Report All-Union. Sci.-Tech. Conf. "Constructive-technological methods for improving reliability and their standardization"*. Tula: TPI, 1988, p. 100.
67. Kushnarenko V.M., Klimov M.I., Ukhonov B.C. To methods for assessing the resistance of materials to corrosion cracking. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 1989, no. 10, pp. 59–62.
68. Draper N., Smith G. *Applied regression analysis*. Moscow: Statistics, 1973. 260 p.

Информация об авторах

Лаптев Анатолий Борисович, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Закирова Лилия Ильдусовна, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Загорских Ольга Анатольевна, аспирант, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Павлов Михаил Рашитович, старший научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Anatoly B. Laptev, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Lilia I. Zakirova, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Olga A. Zagorskikh, Postgraduate Student, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Mikhail R. Pavlov, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 17.01.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.01.2022.
The article was submitted 17.01.2022; approved and accepted for publication after reviewing 19.01.2022.

Р Е Ш Е Н И Е

**XIV ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ИСПЫТАНИЯМ
И ИССЛЕДОВАНИЯМ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ «ТЕСТМАТ»**

ПО ТЕМАТИКЕ

**«ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ, ПРОЧНОСТЬ
И НАДЕЖНОСТЬ СОВРЕМЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»,**

посвященной 115-летию со дня рождения
д.т.н., профессора Николая Митрофановича Склорова

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, г. Москва

25 марта 2022 г.

В работе XIV Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат» по тематике «Физико-механические испытания, прочность и надежность современных конструкционных и функциональных материалов» (далее – Конференция), проведенной НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, приняли участие ученые и специалисты ведущих организаций и предприятий отрасли.

На Конференции представлены доклады по следующим направлениям:

- исследование и определение характеристик прочности, усталости и трещиностойкости материалов с использованием современного испытательного оборудования и способов обработки результатов испытаний;
- фрактографический анализ разрушения и структурно-фазовые исследования материалов, включая эксплуатационные разрушения;
- исследование напряженно-деформированного состояния материалов и элементов конструкции с использованием методов математического моделирования и механики разрушения;
- исследование изменения физико-механических, теплофизических и эксплуатационных свойств материалов при воздействии внешних факторов, в том числе климатических;
- разработка специализированных методик повреждаемости при анализе эксплуатационного нагружения конструкционных материалов с использованием современных средств диагностики и мониторинга, изготовление конструктивно-подобных образцов, метрологическое обеспечение испытательного оборудования;
- необратимые структурные изменения и повреждения материалов, работающих в условиях температурно-силового нагружения.

По итогам докладов и обмена мнениями участников Конференции приняты следующие решения:

1. Отметить, что Конференция является актуальным и важным мероприятием, благодаря которому специалисты промышленных предприятий и научно-исследовательских институтов получают возможность обмениваться опытом в сфере исследований и испытаний.

2. Отметить соответствие тематики и актуальность направлений прикладных исследований, представленных в докладах, приоритетным задачам, обозначенным в актуализированных «Стратегических направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», разработанных НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

3. Признать одним из важных условий повышения уровня фундаментально-ориентированных исследований расширение экспериментально-исследовательской базы федеральных центров коллективного пользования.

4. Считать приоритетной задачу установления порядка государственного контроля за изготовлением и применением авиационных материалов, определения порядка оценки соответствия материалов и полуфабрикатов и их допуска при разработке, производстве и ремонте авиационной техники гражданского назначения с целью обеспечения качества материалов и полуфабрикатов на стадиях их создания и серийного производства для выполнения требований ФАП-21.

Организационному комитету подготовить обращение в адрес Минпромторга России и Минтранса России с предложениями по данному вопросу.

5. Определить следующие перспективные направления развития методов разрушающего контроля аддитивных материалов для их разработки в рамках фундаментально-ориентированных, поисковых, научно-исследовательских, опытно-технологических и опытно-конструкторских работ:

- изыскания принципиально новых решений в части оптимизации типа и геометрии стандартных образцов для понимания влияния морфологии поверхности и энергетики процесса формирования синтезированных материалов на механические свойства. Состояние поверхности материала и форма образцов должны быть максимально приближены к состоянию в реальном изделии;

- разработка методик проведения испытаний на малоцикловую усталость, кратковременную и длительную прочность образцов с синтезированной поверхностью (без обработки) и образцов-имитаторов тонкостенных элементов.

Подготовить обращение в РНФ, ФПИ по поддержке фундаментально-ориентированных, поисковых и научно-исследовательских работ по перспективным направлениям развития методов разрушающего контроля аддитивных материалов.

6. Обозначить одним из ключевых направлений, требующих масштабной работы как со стороны производителей испытательного оборудования, так и со стороны профильных отраслевых научных организаций, проведение высокотемпературных испытаний материалов нового поколения – конструкционных керамических и металлических композиционных материалов, в том числе при скоростном нагреве.

7. Признать необходимым проведение длительных натурных климатических испытаний для достоверной оценки сохраняемости свойств полимерных композиционных материалов.

8. Для повышения стабильности результатов усталостных испытаний необходимо контролировать величину остаточных напряжений.

9. Отметить необходимость разработки методического обеспечения по проведению исследований материалов при статическом и усталостном нагружении при воздействии коррозионно-активных сред.

10. Для поддержания высокого уровня достоверности проводимых исследований испытательным лабораториям необходимо ежегодно принимать участие в сличительных испытаниях.

Организационному комитету подготовить обращение в интегрированные структуры (ОДК, ОАК и др.) с предложением организации проведения сличительных испытаний.

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками конференции.



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ВИАМ – ВЕДУЩИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР В ОБЛАСТИ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

- 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 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 видов исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, 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.



УЛЬЯНОВСКИЙ
НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР



Разработка технологий и производство полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

ГЕЛЕНДЖИКСКИЙ
ЦЕНТР КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ИМ. Г.В. АКИМОВА



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



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.pф; www.viam.ru



ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ АВИАЦИОННОЙ, РАКЕТНО- КОСМИЧЕСКОЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ



**ПЕРВЫЙ
В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ЗАМКНУТЫЙ ЦИКЛ АДДИТИВНОГО
ПРОИЗВОДСТВА**



Производство ответственных деталей
авиационной и ракетно-космической техники
по технологиям СЛС, СЭЛС и ПЛВ

до **1000** шт. в год

Серийное производство металлопорошковых
композиций (МПК) на основе реактивных
и неактивных металлов и сплавов

до **190 000** кг МПК в год

Решение научных и технических задач в области порошковой металлургии и аддитивного производства, разработка полного цикла изготовления заготовок с применением передовых аддитивных технологий и перспективных методов проектирования.

ПРЕИМУЩЕСТВА АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ:

- возможность изготовления сложнопрофильных деталей с внутренними каналами, в том числе бионического дизайна, за один технологический цикл;
- увеличение коэффициента использования металла – до 0,9;
- сокращение цикла производства деталей методом СЛС в 7–10 раз по сравнению с традиционными технологиями изготовления.



ВИАМ ПРЕДЛАГАЕТ:

- разработку технологий изготовления деталей методами СЛС, СЭЛС и ПЛВ;
- масштабирование и трансфер технологий на промышленные предприятия;
- общую квалификацию (паспортизацию) синтезированных материалов;
- серийную поставку МПК на основе никеля, титана, кобальта, железа, меди, алюминия и др.

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



АНТИФРИКЦИОННЫЕ И ФРЕТТИНГСТОЙКИЕ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВАП-2, ВАП-4, ВФП-5



АНТИФРИКЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПОДШИПНИКОВ
СКОЛЬЖЕНИЯ, УЗЛОВ С ВОЗВРАТНО-
ПОСТУПАТЕЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ, ШАРНИРНЫХ
ПОДШИПНИКОВ, ЗУБЧАТЫХ ПЕРЕДАЧ, СИСТЕМ
ТРОСОВОЙ ПРОВОДКИ, СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЛЕГКОСТИ СБОРКИ И РАЗБОРКИ
УЗЛОВ, В НОМИНАЛЬНО НЕПОДВИЖНЫХ
СОЧЛЕНЕНИЯХ ПРИ НАЛИЧИИ
ОТНОСИТЕЛЬНЫХ МИКРОПЕРЕМЕЩЕНИЙ
КОНТАКТИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ.

Производственные мощности

до **800 кг** покрытий
в год

ХАРАКТЕРИСТИКИ:

- работоспособны при температурах от -130 до +250°C, на воздухе, в вакууме, в средах минеральных масел, керосиновых топлив, смазок на минеральной основе, гидроджидкостей, синтетических масел;



- покрытия не вызывают коррозии сплавов и не защищают от нее;
- способ нанесения – окунанием, кистью, наливом, краскопультом;
- обеспечивают коэффициент трения всухую $\leq 0,1$;
- оптимальная толщина покрытия 25–30 мкм;
- покрытия способны к шлифованию чугунами притирами или твердо-анодированными алюминиевыми сплавами.

ВИАМ ПРЕДЛАГАЕТ:

- покрытия для деталей из стальных, алюминиевых, титановых сплавов, бронзы и латуни, применяемые в автомобильной, сельскохозяйственной, авиационной и космической промышленности, работающие в экстремальных условиях, при которых неэффективно применение масел и пластичных смазок.

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



ЗАЩИТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ КОРРОЗИИ



РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ
ПОКРЫТИЙ С ВЫСОКИМИ ЗАЩИТНЫМИ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ,
КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ,
КОНСТРУКТИВНО-ПОДОБНЫХ
ОБРАЗЦОВ И ЭЛЕМЕНТОВ
КОНСТРУКЦИЙ

Производственные мощности

до **2500** кг паст
в год



ВИАМ ПРЕДЛАГАЕТ:

- пасты: для удаления продуктов коррозии с деталей из алюминиевых сплавов (ВИП-А), сталей, в том числе коррозионностойких (ВПРГ-1, ВПТ-1, ВПТ-1И), для местного химического оксидирования деталей из алюминиевых сплавов (ВПО-А), для подготовки поверхности деталей из титановых сплавов под нанесение лакокрасочных покрытий (ВФ-Т);
- коррозионные испытания: легких сплавов и сталей (ускоренные и натурные), на стойкость к воздействию различных климатических факторов и агрессивных газовых сред, на стойкость к высокотемпературной коррозии, агрессивности бензинов, топлив, масел.

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



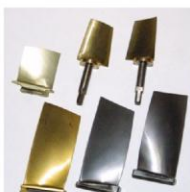
ЖАРОСТОЙКИЕ, ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ, ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ГТД И АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ



**РАЗРАБОТКА СПЕЦИАЛЬНОГО И ПОСТАВКА
СЕРИЙНОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО
ОБОРУДОВАНИЯ:
АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ УСТАНОВКИ
ТИПА МАП (МАП-2, МАП-3, МАП-Р), УОКС-3.**

**ПРОИЗВОДСТВО РАСХОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ: КАТОДЫ И МИШЕНИ.**

ФГУП «ВИАМ» располагает опытно-серийным комплексом оборудования для реализации полного цикла нанесения защитных (в том числе теплозащитных) покрытий на охлаждаемые и неохлаждаемые лопатки ГТД, ГТУ, ГПА.



Цилиндрический
металлический катод



Вакуумная ионно-плазменная установка
МАП-3



Установка среднечастотного магнетронного
напыления УОКС-3

ВИАМ ПРЕДЛАГАЕТ:

- защитные жаростойкие и теплозащитные покрытия с рабочей температурой до 1200°C (с забросами до 1250°C);
- эрозионностойкие покрытия для защиты от пылевой эрозии деталей ГТД и ЛА, повышающие эрозионную стойкость защищаемого материала до 10 раз;
- коррозионностойкие и антифреттинговые покрытия, работоспособные при температурах до 650°C;
- трибологические и износостойкие покрытия, работоспособные при температурах до 800°C.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

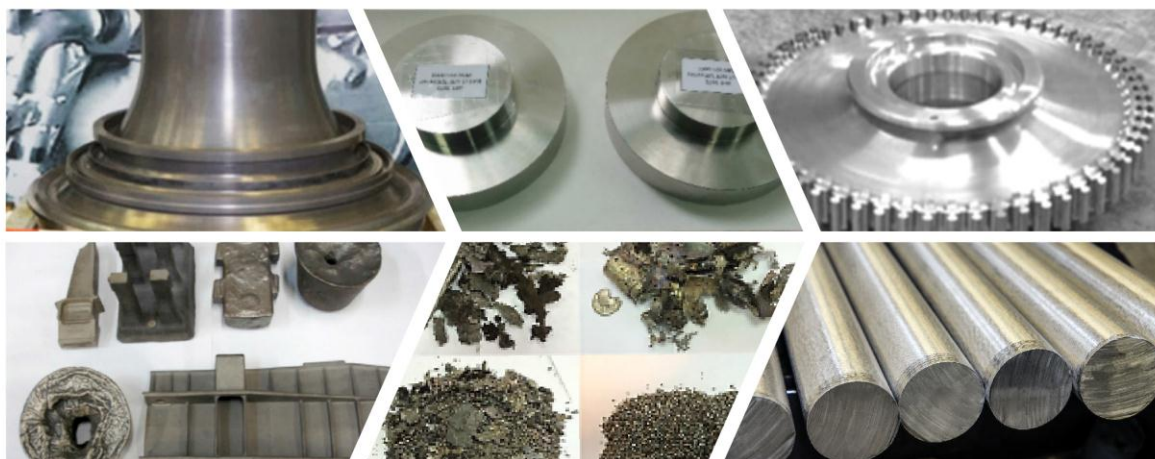
E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pф; www.viam.ru



**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ,
ГРАНУЛИРУЕМЫЕ, СВАРИВАЕМЫЕ
ЖАРОПРОЧНЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ СПЛАВЫ
для дисков турбин и деталей горячего тракта
газотурбинных двигателей и установок**



**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ДО 100% ОТХОДОВ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ И СЕРИЙНЫХ
ДЕФОРМИРУЕМЫХ (ВЖ175, ВЖ172)
И ЛИТЕЙНЫХ (ВЖМ4, ВЖМ5, ЖС32,
ЖС26, ЖС6У, ЖС6К, ЖСЗДК, ВЖЛ12У,
ВХ4Л и др.) ЖАРОПРОЧНЫХ
НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ.**



ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВОВ ПОЗВОЛИТ:

- увеличить рабочую температуру деталей;
- снизить массу деталей на 10–20%;
- повысить ресурс деталей в 2–3 раза.

ВИАМ ПРЕДЛАГАЕТ:

- разработку материалов и технологий на заданные параметры;
- поставку полуфабрикатов из сплавов ВЖ171, ВЖ172, ВЖ175, ВЖ178П;
- передачу лицензий на сплавы и технологии.

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



ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ ДАВЛЕНИЕМ

для изделий авиационно-космической техники
и энергетического машиностроения: ДЕТАЛИ ТУРБИН
ГТД, МГТД, ВСУ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК, ДВС ТЕПЛОВЗОВ



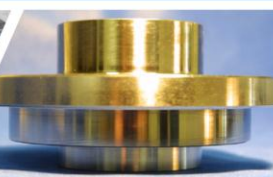
**ШТАМПОВКИ ДИСКОВ ДИАМЕТРОМ
ДО 300 мм ИЗ СПЛАВОВ ЭИ698, ЭИ787,
ЭП742, ЭП718, ЭК79, ЭК151, ЭП975,
ВЖ175 и др.**

**ШТАМПОВКИ ДИАМЕТРОМ ДО 400 мм
ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ВТ8, ВТ8-1,
ВТ18, ВТ18У, ВТ25У, ВТ41 и др.**



Осуществляется серийная поставка заготовок дисков

более **2500** шт. в год



МЕТОД ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ШТАМПОВКИ НА ВОЗДУХЕ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ:

- увеличение КИМ в 2–3 раза;
- снижение трудоемкости и энергоемкости в 3–5 раз;
- повышение производительности в 10–15 раз.

ЗАЩИТНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ:

- увеличение ресурса работы штамповой оснастки в 3–5 раз.



Производственные мощности

более **30** марок покрытий
в год

ВИАМ ПРЕДЛАГАЕТ:

до **40 000** кг в год

- изготовление опытно-промышленных и серийных партий штамповок дисков и других деталей, в том числе из труднодеформируемых высокожаропрочных и высоколегированных сплавов;
- покрытия для термической обработки и изотермической штамповки на воздухе деталей и конструкций из высокопрочных сталей, никелевых, алюминиевых и титановых 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.ppf; www.viam.ru



ПОДГОТОВКА КАДРОВ



В ВИАМ СОЗДАНА СИСТЕМА НЕПРЕРЫВНОЙ ПОДГОТОВКИ ВЫСОКОКВАЛИФИЦИРОВАННЫХ КАДРОВ

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ КАДРОВОГО ПОТЕНЦИАЛА:

- совершенствование механизмов привлечения и закрепления в науке талантливой молодежи;
- повышение качества подготовки кадров высшей квалификации;
- повышение квалификации руководителей и специалистов по программам дополнительного профессионального образования;
- профессиональное обучение рабочих.



70%
практика

Занятия ведутся в рамках
стратегических направлений
развития материалов и технологий
их переработки по принципу вуза

30%
теория

Базовая кафедра:



Совместные
научно-исследовательские
лаборатории:



САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
SAMARA UNIVERSITY



Школа (колледж):
профориентационные
мероприятия
(экскурсии для школьников).

Вуз:
практика
студентов.

**Дополнительное профессиональное
образование и обучение:**

- повышение квалификации;
- профессиональная переподготовка;
- стажировки;
- профессиональное обучение рабочих и служащих.

Аспирантура

Направления подготовки:
квалификация – исследователь,
преподаватель-исследователь.
22.06.01 – Технологии материалов
Направленность (профиль):
Металловедение и термическая
обработка металлов и сплавов;
Материаловедение
(машиностроение).
18.06.01 – Химическая технология
Направленность (профиль):
Технология и переработка
полимеров и композитов.

Магистратура

Направление подготовки:
квалификация – магистр.
**22.04.01 – Материаловедение
и технологии материалов**
Направленность (профиль):
Материалы и технологии для
авиационно-космической техники.

Подготовка
кадров
с 2013 года

7 выпускников получили
диплом об окончании
аспирантуры
17 программ дополнительного
профессионального
образования

53 выпускников
получили диплом
магистра
>1000 человек прошли
курсы повышения
квалификации

>700 школьников
посетили ВИАМ
>200 предприятий



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, learning@viam.ru
www.viam.pcf; www.viam.ru; study.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 А4;
- 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.

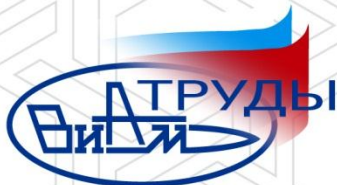
Ссылки на неопубликованные работы (отчеты научно-исследовательских учреждений и заводов, стандарты предприятия и т. п.) не допускаются.

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